

N° d'ordre : 198

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
le Grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean MAURIN

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude physico-chimique des thiols

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 15 Octobre 1953
devant la Commission d'examen**

Jury : MM. M. PRETTRE, Président

R. PÂRIS
J. COLONGE
C. MENTZER

} Membres

N^o d^e ordre : 198.

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences physiques

par

Jean MAURIN

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès Sciences physiques.

PREMIERE THESE.

CONTRIBUTION à l'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES
THIOLS.

DEUXIEME THESE.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 15 OCTOBRE 1953 devant la Commission d'examen :

JURY : M.M. M. PRETTRE Président

R. PÂRIS)
J. COLONGE { Membres.
C. MENTZER (



UNIVERSITE de LYON - FACULTE des SCIENCES.

Doyen honoraire.

M. LONGCHAMBON.

Professeurs honoraires.

MM. VESSIOT
DULAC
VANÉY
MEUNIER, L.,

MM. SIRE
FROMAGEOT
LOCQUIN
De LARAMBERGUE.

Doyen.

M. DOUIN,

Assesseur.

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON,	Minéralogie.
DOUIN,	Botanique,
DEJARDIN,	Physique Générale.
SOLLAUD,	Zoologie.
THIBAUD,	Physique Atomique.
EYRAUD,	Calcul différentiel et intégral.
THORAL,	Géologie.
DOEUVRE,	Chimie organique.
CORDIER,	Physiologie.
PRETTRE,	Chimie industrielle.
KÜHNER,	Botanique.
COURTY,	Chimie-Physique.
MALECOT,	Mécanique rationnelle.
PÂRIS,	Chimie minérale.
AUMERAS,	Chimie.
BERNARD,	Physique.
VIRET,	Géologie.
COLONGE,	Chimie.

Maître de Conférences honoraire.

M. MOURIER des GAYETS.

Maîtres de Conférences.

MM.	MEUNIER, P.,	Chimie Biologique.	MM.	MENTZER,	Chimie biologique
	JANIN,	Physique.		WAUTIER,	Zoologie.
	MOUSSA,	Physique.		BRACONNIER,	Mathématiques.
	NIGON,	Zoologie.		CUEILLERON,	Chimie.
Mme	CHAIX,	Chimie physiolog.		SCHNELL,	Botanique.

Chargés de cours complémentaires.

MM.	DUFAY,	Astronomie et Physique supérieure.
	PIERRON,	Chimie.
	GARRIGUES,	Botanique.
Mme	FIASSON,	Zoologie.
MM.	GAUTHIER, H.,	Géologie.
	MESNARD,	Physique.
	PENNANEAC'H,	Mathématiques.
	GAUTHIER, J.,	Chimie.
	STRIFFLING,	Météorologie.
	PELLETIER,	Géologie.
	MAZENOT,	Géologie.
	MURET,	Botanique.
	FIASSON,	Zoologie.
	TRANCHAT,	Physique.

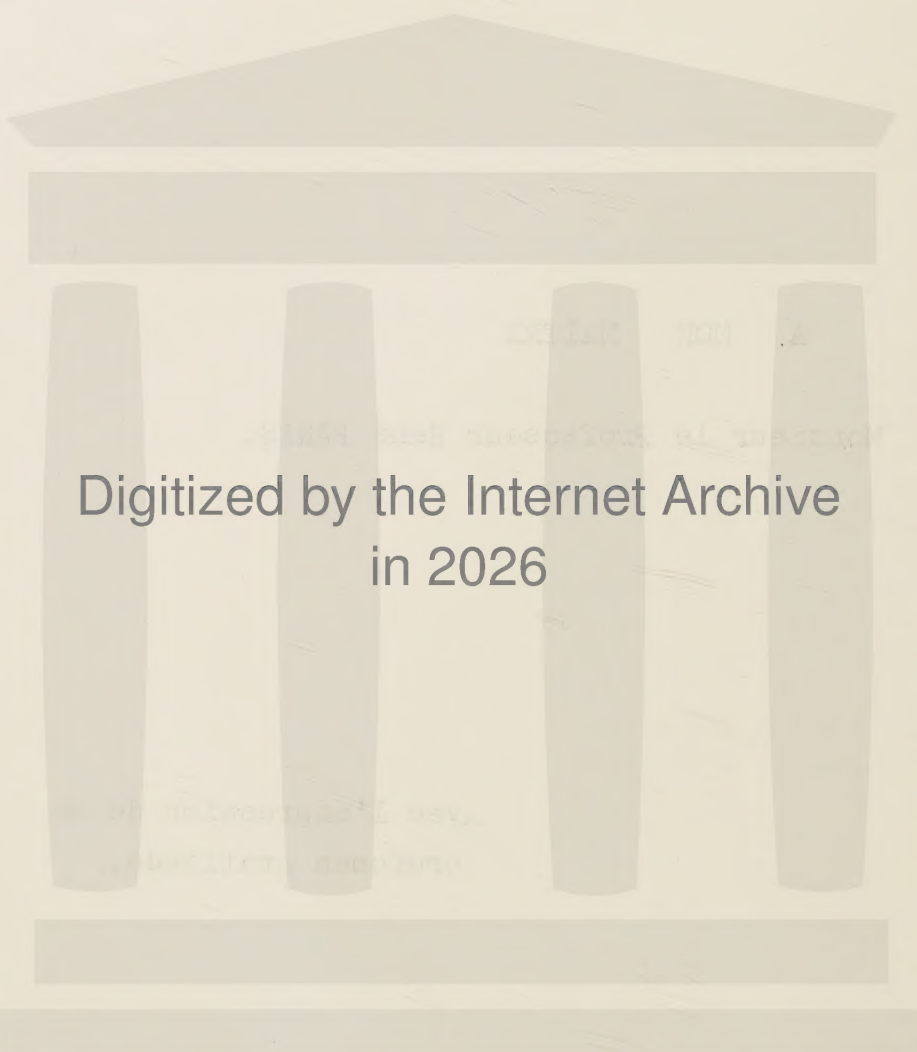
Secrétaire.

M. ROUX.

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur René PÂRIS.

Avec l'expression de ma
profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552307_0081

A MES PARENTS.

En témoignage de ma reconnaissance
et de mon affection.

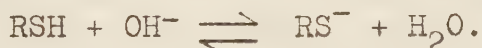
I N T R O D U C T I O N .

----ooOoo----

Les composés organiques comportant le groupement fonctionnel - SH se rencontrent fréquemment à l'état naturel. Qu'il s'agisse des mercaptans ou thiols de formule générale R-SH, représentant la forme habituelle des composés sulfurés contenus dans les essences, ou qu'il s'agisse des composés polyfonctionnels tels que les thioaminoacides par exemple (cystéine, thiolhistidine, glutathion etc....) qui jouent un rôle important dans la chimie de la matière vivante, il est justifié de trouver dans la littérature d'abondants travaux concernant ces dérivés sulfurés.

Connaissant depuis longtemps les rapports d'analogie qui existent entre les thiols RSH et les alcools ROH on a également bien souvent insisté sur leurs nettes différences de propriétés physiques et chimiques, notamment leur acidité et leur oxydabilité.

Rappelons que les mercaptans ne sont pas comme les alcools, des liquides associés et présentent de ce fait des points d'ébullition normaux et bas et des constantes de Trouton également normales. Ils sont, à la différence des alcools, très peu solubles dans l'eau, mais en raison de leur caractère acide, qui les rapproche alors plus des phénols que des alcools, il se dissolvent dans les solutions d'hydroxydes alcalins à l'état de mercaptides, ou thiolates alcalins dont l'hydrolyse n'est pas complète.



Avec les sels des métaux lourds comme le plomb, l'argent, le mercure, il y a formation de combinaisons généralement covalentes, mercaptides insolubles dans l'eau mais solubles dans les carbures aliphatiques ou aromatiques d'autant plus facilement que le mercaptide est plus condensé en carbone. Comme l'hydrogène sulfuré, les mercaptans sont très facilement oxydables. Suivant l'oxydant, les mercaptans conduiront à des produits allant du disulfure à l'acide sulfonique, la réaction d'oxydation en disulfure étant la plus fréquente :



Ces renseignements qualitatifs considérés comme insuffisants ont été complétés depuis une trentaine d'années par de nombreuses études physicochimiques axées principalement sur les déterminations de potentiels d'oxydation des systèmes sulfhydryl-disulfure (système cystine-cystéine et analogues) intéressant la chimie biologique et effectués de ce fait surtout par des biochimistes. La littérature est par contre, très pauvre en données sur les constantes d'acidité des mercaptans.

Le but essentiel de notre travail a été d'apporter de nouvelles données physicochimiques précisant l'acidité et l'oxydabilité des diverses catégories de mercaptans, complétant ainsi certains domaines très peu explorés ou destinés à mettre un peu d'ordre parmi les résultats contradictoires des études antérieures.

Les mercaptans n'étant pas suffisamment solubles dans l'eau, nous avons dû choisir un solvant au sein duquel toutes les mesures pouvaient être effectuées en phase homogène. Pour nous écarter le moins possible du milieu aqueux, nous avons adopté un mélange eau-éthanol à 80° G.L., les disulfures lourds devenant insolubles dans un alcool plus dilué.

Nous exposerons, dans un premier chapitre, les déterminations fondamentales qu'il convenait de répéter dans notre solvant hydroalcoolique différent du milieu aqueux habituel : potentiels d'électrodes de référence, activités protoniques des solutions diluées d'acide chlorhydrique et d'une série de solutions tampons. Nos résultats seront donc exprimés selon une échelle de pH qui ne coïncide pas avec celle du milieu aqueux et dont la signification sera discutée dans ce même chapitre. Utilisant les données précédentes, nous avons déterminé les constantes d'acidité des divers mercaptans dont nous disposions, en employant une méthode colorimétrique. Les indicateurs colorés utilisés ont été réétudiés en milieu hydroalcoolique à 80° G.L., en suivant le même technique qu'en milieu aqueux. Il est cependant bien évident que toutes les valeurs trouvées pour les constantes d'acidité ne sont pas identiques aux constantes thermodynamiques, mais elles sont propres au milieu hydroalcoolique considéré. L'ensemble de ces mesures et leurs résultats font l'objet du chapitre II.

Au chapitre III, nous avons déterminé les conductibilités équivalentes à dilution infinie des solutions de mercaptides de sodium ce qui nous a permis de calculer leur degré d'hydrolyse et les constantes d'acidité des mercaptans correspondants. Nous obtenons ainsi un intéressant recoupement des résultats du chapitre II.

Au chapitre IV, nous avons appliqué la méthode de HITTORF pour trouver le nombre de transport de l'ion Na^+ , dans les solutions hydroalcooliques de NaCH_2CO_2 et de NaOH . Les résultats, conjugués avec ceux du chapitre III, nous ont permis de calculer les mobilités des ions mercaptides RS^- .

Le chapitre V est consacré à toutes les tentatives que nous avons faites pour essayer d'affecter un potentiel d'oxydo-réduction au système mercaptan-disulfure. Les méthodes consistant à mesurer le potentiel pris par une électrode de platine ou d'or plongée soit dans un mélange de mercaptan et de disulfure, soit

dans une solution de mercaptan progressivement oxydée par l'iode, par d'autres oxydants minéraux ou par des quinones, ont conduit à un ensemble de résultats qui permettent de classer les mercaptans suivant leur oxydabilité. Nous aboutissons dans ce chapitre à un nombre suffisant de données pour nous permettre de donner raison aux partisans de la semi-réversibilité en ce qui concerne la question si fortement controversée des équilibres d'oxydation des mercaptans.

Enfin, nous avons consacré un sixième et dernier chapitre à des résultats se rapportant à l'analyse des mercaptans : un essai de mise au point d'un microdosage du S par hydrogénation dans des solutions hydrocarbonées en contenant environ 0,1 % sous forme de Soufre libre ou de composés sulfurés, une étude critique de la méthode U.O.P. de dosage des mercaptans dans les essences, un essai de dosage calorimétrique des mercaptans en solutions concentrées.

Ce travail, commencé au Laboratoire de Chimie Industrielle des Facultés Catholiques, s'est poursuivi principalement dans le Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de LYON sous la direction de Monsieur le Professeur PÂRIS. Je suis heureux, à cette occasion, d'exprimer à mon Maître, ma profonde reconnaissance pour la bienveillante et minutieuse attention avec laquelle il a suivi ces recherches et pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner.

C'est grâce à l'appui financier de la Compagnie Française de Raffinage que j'ai pu consacrer deux années et demie à la poursuite de ces recherches. Il m'est donc particulièrement agréable d'exprimer ici toute la reconnaissance que je dois à Monsieur le Président-Directeur Général PERRIN et à Monsieur LAURENT, Directeur des Recherches et Procédés. Je ne saurais en outre, oublier que Monsieur GISLON, Directeur des Laboratoires de la C.F.R. a toujours suivi mon travail avec le plus vif intérêt; pour l'appui constant qu'il m'a apporté dans sa réalisation, je lui en exprime tous mes remerciements.

Que Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, qui a bien voulu accepter la Présidence de mon Jury de Thèse et Messieurs les Professeurs COLONGE et RENTZER qui ont accepté d'examiner mon travail, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

E R R A T A .

- page 18 - 1^{re} ligne, lire : $A = \frac{0,4343 e^3}{(D K T)^{3/2}} \frac{\sqrt{2 \pi N}}{\sqrt{1000}}$ (I, 24)
- page 24 - en bas de la page, lire : et K_e une autre constante où nous confondons a_{OH^-} et $[OH^-]$
- page 28 - au milieu de la page, lire : Si b est la concentration de la base ajoutée à chaque instant, $[Na^+]$ est égal à b
- page 29 - 11^{re} ligne, lire :

$$pK = pH + \log \left(a - b + \frac{K_e}{H^+} \right) - \log \left(b - \frac{K_e}{H^+} \right) \text{ (II, 10)}$$
- pages 41 et 42 - Dans le Tableau VIII, en haut à gauche,
 lire : $a = [R S H]_{init.}$
- page 65 - Dans paragraphe 3) - Mode opératoire, lire :
 ce dernier était fermé après une durée...
- page 72 - aux 2/3 de la page, lire : E^0 par $E^{0'}$ et E par $E_R - \bar{G}$ que l'on peut écrire :
- page 73 - en bas de la page, à la place de :
 (en les désignant par la formule réduite), lire:
 (en les désignant par la forme réduite).
- page 75 - Dans paragraphe 2) - Cellule de mesure
 lire, : 3) Grâce à une aspiration, on pouvait faire écouler goutte à goutte le contenu des deux cellules.....
- page 80 - 16^{re} ligne. Dans la formule (V, 4), au lieu de :
 $E' = E_R - \dots$, lire : $E^{0'} = E_R - \dots$
 et plus bas, lire :
 $E'' = E_R + 0,059 \text{ pH}$ (V, 6).

.../.....

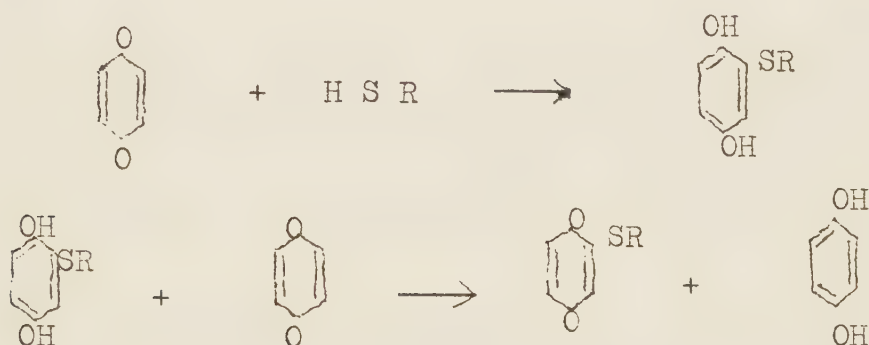
pages 81, 96, 129 - au lieu de REMICK (28) et RYKLAN & SCHMIDT (29), lire :
 REMICK (29) et RYKLAN & SCHMIDT (30)

page 94 - 3^e ligne, lire : ... une valeur moyenne de E' pour obtenir

page 104 - Légende de la Figure 23 :

Butylmercaptan tertiaire	0
Butylmercaptan normal	×
Ethylmercaptan	□
Benzylmercaptan	++

page 106 - lire :



page 115 - 11^e ligne, lire : c) Dans les meilleures conditions, on fait une erreur de $\pm 0,001$ % dans la méthode GROTE, et $\pm 0,003$ % dans la méthode à la lampe.

page 121 - Tableau XXXVI - Titres des 1^e et 2^e colonnes :
 Mercaptan étudié - Solvant.

page 122 - 2^e ligne, lire : est excellent pour les mercaptans.

CH A P I T R E I.

-----oOo-----

L'ACTIVITE PROTONIQUE EN MILIEU HYDROALCOOLIQUE

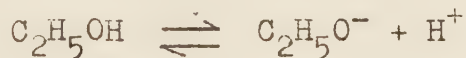
A 80° G.L.

A. - PARTIE THEORIQUE.

1) - Travaux antérieurs.

Si pour les solutions aqueuses l'activité des ions hydrogène et l'échelle des pH sont des notions bien définies, il n'en est pas de même lorsqu'on envisage d'autres solvants que l'eau. Malgré le nombre assez important de travaux relatifs aux milieux non aqueux, on n'a pas encore très clairement précisé l'influence du solvant sur l'activité des ions, influence qui dépend de toute évidence, de la constante diélectrique et de l'ionisation propre du solvant.

DANNER & HILDEBRAND (1a) ont essayé de déterminer la constante d'ionisation de l'alcool anhydre. Par des mesures de f.e.m. ils ont trouvé, en admettant que toute la dissociation de l'alcool se fait selon l'équation :



ce qui est confirmé par ailleurs (2), que la constante

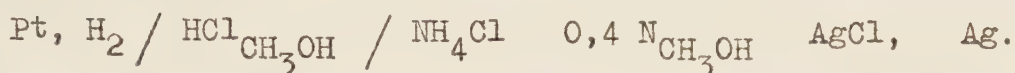
$$K = \frac{[C_2H_5O^-] [H^+]}{[C_2H_5OH]}$$

est égale à $7,28 \times 10^{-20}$.

Les activités moyennes de HCl dans les alcools méthylique et éthylique ont fait l'objet d'un plus grand nombre de recherches; DANNER (1b), HARNED & FLEYSHER (2), NONHEBEL & HARTLEY (3), ont étudié cette question en utilisant des cellules sans jonction liquide, comportant la chaîne électrolytique suivante :



Tout récemment, YVERNAULT & KIRRMANN(4) ont également repris la question en utilisant cette fois une électrode à jonction liquide, la chaîne constituée étant alors :

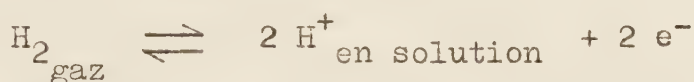


Nous n'avons cependant trouvé dans la littérature aucun renseignement sur les activités protoniques dans l'alcool éthylique à 80° G.L. Aussi y avons-nous consacré la première partie de notre travail.

2) - L'électrode à hydrogène.

Comme les auteurs que nous avons cités, nous avons utilisé l'électrode à hydrogène pour déterminer les activités des ions H^+ . Pour bien faire comprendre la signification des mesures faites dans ces conditions, reprenons rapidement la théorie de cette électrode.

L'équation d'oxydo-réduction :



possède un potentiel normal E° qui justifie l'équation thermodynamique suivante :

$$E^\circ = E + \frac{RT}{2 F_a} \ln \frac{K p_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (\text{I, 1})$$

où E est le potentiel observé; p_{H_2} la pression partielle de l'hydrogène en équilibre avec la solution; F_a le faraday; a_{H^+} l'activité des ions H^+ dans la solution, et K une constante.

Les conventions faites pour le milieu aqueux, et que nous étendons au milieu que nous étudions, comme l'ont fait les auteurs précités, sont les suivantes :

- a) si nous exprimons p_{H_2} en mm. de mercure, la constante K sera égale à 1/760.
- b) le pontentiel normal E° est nul.

Avec ces conventions, le potentiel observé entre une solution contenant des ions H^+ à l'activité 1 et de l'hydrogène gazeux sous 760 mm. de mercure doit être nul. C'est l'origine conventionnelle des potentiels.

Si nous supposons maintenant que pour l'électrode à hydrogène $p_{H_2} = 760$, ou que l'on a fait une correction pour ramener dans l'équation la pression à cette valeur, il vient :

$$E = \frac{R T}{F_a} \ln a_{H^+} \quad (I, 2)$$

3) - L'électrode de référence.

Pour compléter la cellule, il nous faut utiliser une électrode de référence que nous pouvons choisir avec ou sans jonction liquide.

La cellule sans jonction liquide du type



permet une interprétation plus facile du résultat, puisqu'il n'y a pas à tenir compte d'un potentiel de jonction difficile à évaluer. Le potentiel de l'électrode d'argent s'écrit comme suit, en tenant compte de la solubilité du chlorure d'argent :

$$E_R = E + \frac{R T}{F_a} \ln a_{Cl^-} \quad (I, 3).$$

Le potentiel de la cellule, en prenant pour signe celui de l'électrode de référence, devient alors :

$$E = E_R - \frac{R T}{F_a} (\ln a_{Cl^-} + \ln a_{H^+}) \quad (I, 4),$$

et comme il n'est pas possible de connaître les activités particulières des ions, ceci s'écrit :

$$E = E_R - \frac{2 R T}{F_a} \ln a_{\pm} \quad (I, 5)$$

$a_{\pm}$ étant l'activité moyenne des ions.

Cette formule est facile à appliquer lorsque nous n'avons en solution que de l'acide HCl . Mais quand il faut déterminer l'activité des ions H^+ dans un mélange tampon, comme le mélange des phosphates, la formule devient beaucoup plus compliquée

(5) et fait intervenir des constantes qui restent encore à déterminer en milieu hydroalcoolique à 80°.

En utilisant une électrode à jonction liquide on se heurte à la difficulté d'évaluer le potentiel de jonction, surtout dans le solvant adopté. Toutefois, les expériences faites en milieu aqueux ont prouvé qu'avec les solutions concentrées de KCl, ce potentiel de jonction est faible et qu'on peut le négliger dans la plupart des cas. Cela tient, en partie, à ce que les nombres de transport des ions K^+ et Cl^- sont très voisins.

Dans le reste de cette étude nous avons utilisé comme référence, les électrodes :

Hg, Hg_2Cl_2 / KCl 0,1 N dans C_2H_5OH à 80° G.L.;

Ag, AgCl / NH_4Cl sat. soit 0,655 N dans C_2H_5OH à 80° G.L.

Les nombres de transport des ions NH_4^+ et Cl^- sont également voisins (en milieu aqueux). De plus, la méthode d'extrapolation que nous utilisons permet de déterminer à la fois le potentiel de cette électrode et son potentiel de jonction.

Nous négligerons les variations de ce dernier potentiel faute de données pour les évaluer; la comparaison avec le milieu aqueux laisse prévoir que l'erreur ainsi commise est effectivement négligeable par rapport à celles commises dans la détermination des constantes d'acidité des mercaptans.

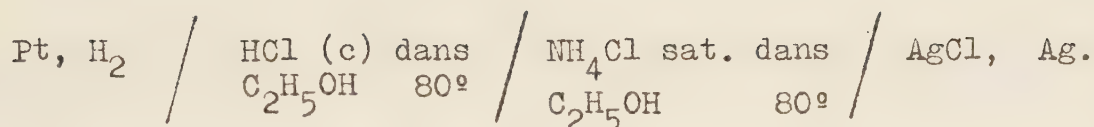
Nous avons remarqué que l'électrode au calomel et KCl 0,1 N était peu conductrice. Aussi, pour l'électrode d'argent, nous avons remplacé KCl par NH_4Cl parce que ce dernier sel est beaucoup plus soluble dans C_2H_5OH à 80°. Nous avons préféré prendre une électrode de référence ayant le même solvant que la solution à étudier pour éviter un potentiel C_2H_5OH/H_2O et des hypothèses supplémentaires à ce sujet.

4) - La méthode d'extrapolation de HITCHCOCK (6).

En utilisant une électrode de référence à jonction liquide, le potentiel observé E sera cette fois égal à :

$$E = E_R - \frac{RT}{F_a} \ln a_{H^+} \quad (I, 6)$$

E_R étant égal au potentiel de l'électrode de référence + le potentiel de jonction supposé constant. Il correspondra à la chaîne électrolytique (dans le cas de l'électrode d'argent) :



Puisque $a = f \times c$, (en écrivant a au lieu de a_{H^+} , f étant le coefficient d'activité et c la concentration) et que l'on peut appliquer à l'ion H^+ l'expression obtenue par DEBYE :

$$-\log f = A \sqrt{c} - B c \quad (\text{I, 7})$$

où A = constante calculée, dépendant du solvant;

B = constante non connue de façon indépendante.

L'équation précédemment obtenue se transforme alors comme suit, en posant :

$$2,3026 \frac{R T}{F a} = k :$$

$$E = E_R - k \log c + k A \sqrt{c} - k B c \quad (\text{I, 8})$$

d'où, en posant :

$$E' = E + k \log c - k A \sqrt{c} \quad (\text{I, 9})$$

il vient :

$$E' = E_R - k B c \quad (\text{I, 10})$$

Ainsi donc, la fonction $E' = \varphi(c)$ est une droite et son ordonnée pour $c = 0$ est égale à E_R , que nous obtiendrons par extrapolation en utilisant des solutions acides de plus en plus diluées.

En appliquant l'expression de DEBYE nous admettons, comme en milieu aqueux, que $f \rightarrow 1$ quand $c \rightarrow 0$.

5) - le pH en milieu non aqueux.

En milieu aqueux, le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (\text{I, 11})$$

Mais la valeur du pH dépend du milieu pour deux raisons :

1) les ions H^+ étant solvatés, l'expression du pH doit s'écrire en fait, pour le milieu aqueux :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (\text{I, 12})$$



2) l'échelle des pH ainsi définie s'applique à un milieu de constante de dissociation propre déterminée (10^{-14} pour H_2O à la température ordinaire).

En effet, dans un tel milieu, le pH 7 équivaut à la neutralité, car on a alors :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Mais en milieu d'éthanol pur, en admettant avec DANNER (Ib) la dissociation en ions $C_2H_5OH_2^+$ ainsi que la constante qu'ils indiquent, on aurait cette fois :

$$[C_2H_5O^-] = [C_2H_5OH_2^+] = 10^{-9,57}$$

et par conséquent, la neutralité correspondrait cette fois à un pH de 9,57.

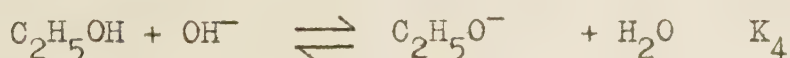
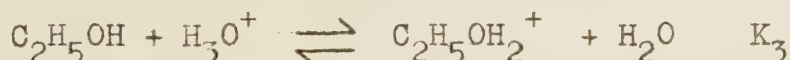
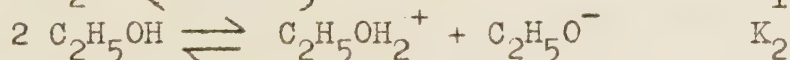
Ceci met bien en lumière le fait que si on veut étendre au milieu non aqueux la notion de pH, il faut absolument préciser la nature de ce milieu solvant. C'est-à-dire que si S est la molécule non dissociée du solvant, et si elle est capable de donner un ion lyonium $S H^+$, le pH, dans ce milieu, pourra s'écrire :

$$p H_S = - \log a_{S H^+} \quad (I, 13)$$

et le chiffre obtenu n'aura de signification que dans le milieu S.

Un certain nombre d'auteurs, notamment CONANT & HALL(7) en mesurant le potentiel entre une électrode de chloranile et une électrode au calomel saturée aqueuse, définirent, en milieu acétique glacial, un $(pH)_{Ac}$ qui ne correspond à la définition du pH donnée ci-dessus, qu'à une constante près. C'est également le cas de la plupart des pH donnés pour les milieux organiques et que nous avons trouvés dans la littérature.

Considérons maintenant le cas d'un solvant mixte comme celui que nous avons employé, comprenant des molécules H_2O et C_2H_5OH ; les ions qui résultent de leur dissociation peuvent donner lieu à un certain nombre d'équilibres que nous pouvons schématiser par les 4 équations suivantes :



qui correspondent aux constantes :

$$K_I = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (I, 14)$$

$$K_2 = \frac{[C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-]}{[C_2H_5OH]^2} \quad (I, 15)$$

$$K_3 = \frac{[C_2H_5OH][H_3O^+]}{[C_2H_5OH_2^+][H_2O]} \quad (I, 16)$$

$$K_4 = \frac{[C_2H_5O^-][H_2O]}{[C_2H_5OH][OH^-]} \quad (I, 17)$$

en tirant les valeurs de $[C_2H_5OH_2^+] / [C_2H_5OH]$ et $[C_2H_5O^-] / [C_2H_5OH]$ des deux dernières équations et les reportant dans l'expression de K_2 , il vient :

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \times K_3 \times K_4 \quad (I, 18)$$

c'est-à-dire :

$$K_I = \frac{K_2}{K_3 \times K_4}$$

Nous voyons ainsi que dans le solvant mixte nous pouvons considérer, pour les raisonnements et les calculs, que la dissociation propre du milieu ne provient que d'un seul constituant. Dans le cas actuel, il a d'ailleurs été trouvé par des méthodes colorimétriques (8) et conductométriques (9) que dans l'alcool à 80° G.L. les ions H^+ sont solvatés par H_2O .

Finalement, les seules différences avec le milieu purement aqueux seront :

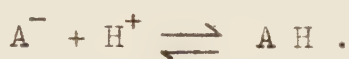
- 1) la constante diélectrique du milieu solvant;
- 2) sa constante de dissociation propre.

Et nous pourrons exprimer nos résultats en milieu hydro-alcoolique en définissant le pH par la relation générale :

$$pH_{C_2H_5OH} \quad 80^\circ = - \log a_{H^+} \quad (I, 19)$$

6) - La fonction acidité.

Pour pallier à cette difficulté de définition du pH quand on passe du milieu aqueux à un milieu différent, HAMMETT & DEYRUP (10) ont proposé une nouvelle notion. Quand on mesure l'acidité d'une solution par un indicateur acide A H, ces auteurs remarquent que l'on mesure en fait "la tendance des acides présents, dans les conditions de l'expérience, à donner un ion H⁺" à un anion organique A⁻, ce qui a lieu selon la réaction :



On peut alors affecter d'un chiffre unique, quel que soit le milieu au sein duquel a lieu la réaction, l'acidité d'une solution qui produit un rapport donné de l'ionisation du colorant, grandeur que l'on mesure colorimétriquement et que l'on exprime par le rapport $c_{A^-}/c_{A H}$ en désignant par c les concentrations des formes mises en indice. La fonction acidité déterminée par cet indicateur se définit alors comme suit :

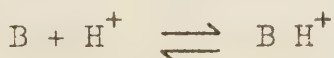
$$H = \log \frac{c_{A^-}}{c_{A H}} + p K_{A H} \quad (I, 20)$$

K_{A H} est la constante thermodynamique de dissociation de l'indicateur, mesurée en solution aqueuse diluée, cette solution étant considérée comme état standard de référence. La fonction acidité peut également s'exprimer sous une forme équivalente :

$$H = - \log \frac{a_{H^+} f_{A^-}}{f_{A H}} \quad (I, 21)$$

Ces auteurs admettent qu'en solution aqueuse diluée, les coefficients d'activité sont égaux à l'unité, la fonction acidité est donc égale au pH. Dans les autres milieux, ils admettent que le rapport $f_{A^-}/f_{A H}$ est constant pour tous les indicateurs du même signe, soit ici pour tous les indicateurs acides.

En se servant d'indicateurs basiques, donnant lieu à la réaction :



on définit une nouvelle fonction acidité H₀ :

$$H_0 = \log \frac{c_B}{c_{B H^+}} + p K_B \quad (I, 22)$$

qui s'écrit aussi :

$$H_0 = - \log a_{H^+} \cdot \frac{f_B}{f_{BH^+}} \quad (I, 23)$$

Nous verrons dans quelle mesure ces notions peuvent nous être utiles.

7) - Les conventions adoptées.

Nous avons, au cours de cet exposé, fait pour le milieu C_2H_5OH 80°, les conventions que nous résumons ainsi :

- a) Le potentiel de la demi-cellule normale a hydrogène est nul.
- b) Les coefficients d'activité tendent vers 1 quand les concentrations tendent vers zéro.
- c) Nous considérons comme négligeables, par rapport aux autres erreurs expérimentales, les variations du potentiel de jonction de l'électrode de référence.
- d) Le signe du potentiel lu E est celui de l'électrode de référence.

B. - PARTIE EXPERIMENTALE.

1) - Appareillage.

a) Electrode à hydrogène.

Cette électrode avait la forme représentée sur la figure I, page 13. Avant de s'échapper en barbotant dans la solution, l'hydrogène venait en contact avec les plaques de platine platiné où il était adsorbé. L'emploi simultané de deux électrodes d'hydrogène offrait une plus grande garantie pour la lecture des potentiels.

Le platinage des électrodes fut fait comme l'indique JÖRGENSEN : D'abord bien décaper les plaques de platine brillant (qui étaient des carrés de 10 x 10 mm.) par du mélange sulfochromique chaud, puis opérer le dépôt de noir de platine par une électrolyse sous 4,5 v. pendant 5 min., d'une solution à 2 % d'acide chloroplatinique contenant quelques cristaux d'acétate de plomb (procédé empirique universellement adopté pour obtenir le "velouté" convenable dans le dépôt). L'anode dans cette électrolyse est une lame de platine brillante. Après avoir rincé les électrodes, on les plonge dans une solution de H_2SO_4 diluée et on continue l'électrolyse pendant 5 minutes pour saturer d'hydrogène les électrodes platinées et en chasser toute trace de produit chloré. Ces électrodes lavées à l'eau furent conservées dans l'alcool à 80° GL.

Fig 1
Electrode à hydrogène

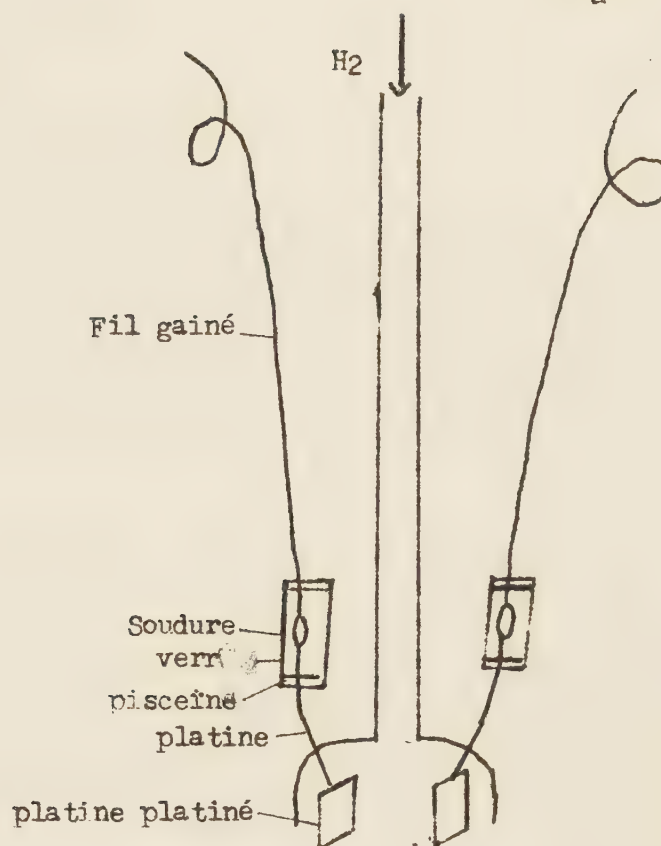
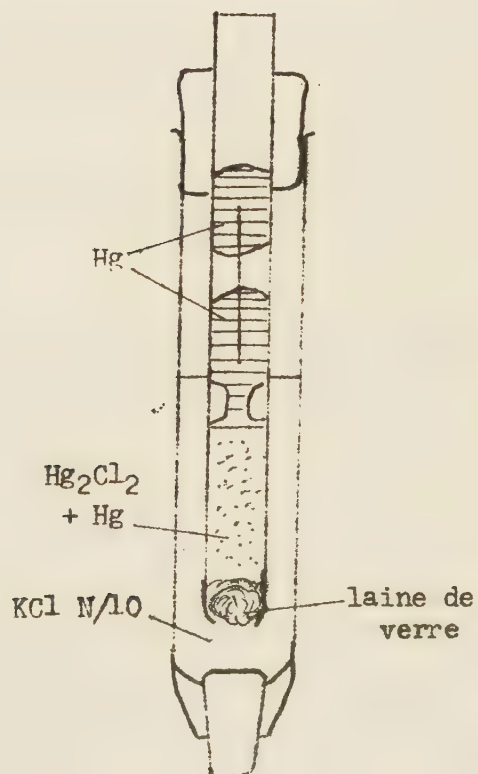


Fig 2
Electrode au calomel



b) Electrode au calomel (Fig. 2, page 13).

Elle était constituée par un tube de verre de 8 mm. de diamètre à l'intérieur duquel était soudé un fil de platine. Ce fil plongeait dans du mercure lavé et distillé, au contact duquel se trouvait une bouillie constituée par du calomel, du mercure, et une solution de KCl 0,1 N dans l'alcool à 80°. L'électrode ainsi préparée trempait elle-même dans cette dernière solution, saturée de calomel, et contenue dans un tube terminé par un bouchon rodé. L'électrode était reliée à un fil de cuivre par un joint au mercure.

c) Electrode au chlorure d'argent (Fig. 3, page 16)

Nous avons utilisé soit un fil d'argent, soit un fil de Pt argenté par électrolyse d'une solution de $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{K}$ à 5 % sous 0,5 v. pendant deux heures. La chloruration avait lieu dans les mêmes conditions avec une solution de NH_4Cl saturé dans l'alcool à 80°, soit 0,655 N et saturée également en AgCl . Le fil ainsi chloruré plongeait dans cette dernière solution.

La jonction avec la solution à étudier se faisait par un joint rodé.

d) Cellule.

Elle était simplement constituée par un bécher de 300 cm³ fermé par un bouchon de liège traversé par l'électrode à hydrogène, l'électrode de référence et un agitateur.

e) Thermostat.

Les mesures ont été effectuées dans un thermostat à eau dont la température était maintenue à $25^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$.

f) Potentiomètre.

Nous avons utilisé le potentiomètre manuel M.E.C.I. et le galvanomètre A.O.I.P. sensible à 10^{-8} A, comme appareil de zéro; la précision donnée par ce montage étant 0,1 mv.

2) - Réactifs.

a) Hydrogène.

Nous avons utilisé l'hydrogène provenant d'une bouteille sous pression, donc contenant uniquement quelques traces d'oxygène. La purification se faisait par passage sur amiante platinée dans un four à 800°. Avant de pénétrer dans la cellule, le gaz barbotait dans de l'alcool à 80° G.L. Les liaisons étaient faites par des tuyaux de caoutchouc à vide.

b) Alcool à 80° G.L.

1000 cm³ d'alcool bon goût redistillé titrant 96,5° (d = 0,810) était dilué à 80° GL. (d' = 0,864) par 232,5 cm³ d'eau en accord avec la formule suivante donnant le nombre de cm³ d'eau x à ajouter à 100 cm³ d'alcool à v degrés (densité d) pour obtenir un alcool à v' degrés (densité d') :

$$x = 100 \frac{d' v}{v'} - d$$

c) Acide chlorhydrique.

La solution concentrée commerciale était rectifiée de façon à isoler le mélange azéotropique HCl, 8 H₂O. Cette dernière solution était diluée par de l'eau distillée pour l'ajuster exactement au titre de 0,518 N. Cette concentration était choisie parce que, en diluant à 100 cm³ par de l'alcool à 96,5°, 19 3 cm³ de cette solution aqueuse, on obtenait directement de l'HCl 0,1 N dans l'alcool à 80°. Cette dernière dilution n'était alors faite qu'au moment de l'emploi et les solutions hydroalcooliques n'étaient pas conservées plus de 3 jours. L'estérification peut dans ces conditions, être considérée comme négligeable.

d) Soude alcoolique 0,1 N.

Il nous fallait opérer avec de la soude exempte de carbonate. Pour cela nous avons fait réagir du sodium avec un petit volume d'alcool absolu à l'ébullition. Puis, nous avons rapidement dilué avec le volume d'eau approximativement nécessaire, pour amener à 80° le titre d'alcool, et un grand volume d'alcool à 80°, et nous avons mis sous pression la solution ainsi constituée avec une garde à soude solide. Le titre était déterminé par étalonnage avec du biphtalate de potassium.

e) Potasse alcoolique 0,02 N.

La potasse en pastille R.P. était lavée 3 fois rapidement par de l'alcool à 80° avant d'être mise en solution.

f) Acétate d'ammonium 0,1 M.

Le produit R.P. séché dans un dessiccateur sur CaCl₂ pendant une semaine était pesé rapidement avant d'être mis en solution dans l'alcool à 80° G.L.

g) Nitrate de sodium 0,1 M.

Le produit R.P. était séché 24 heures à l'étuve avant d'être mis en solution.

Fig 3

Electrode au
chlorure d'argent

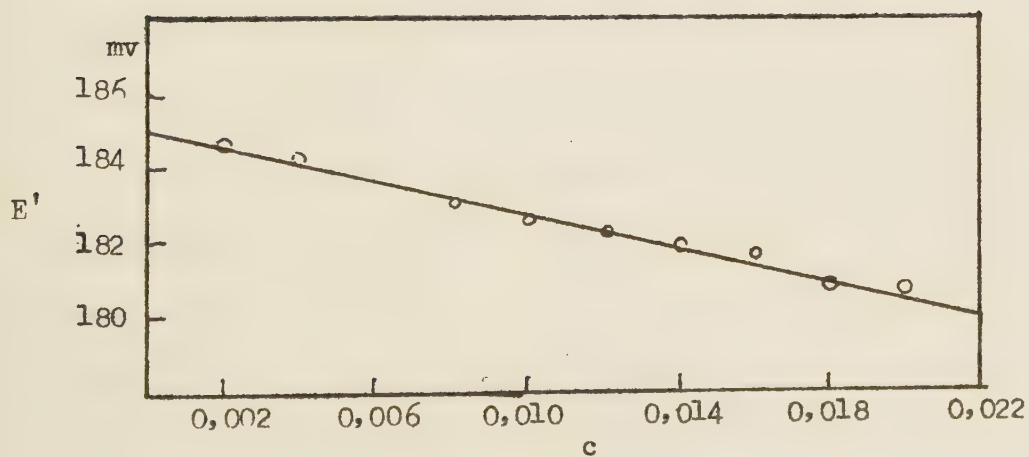
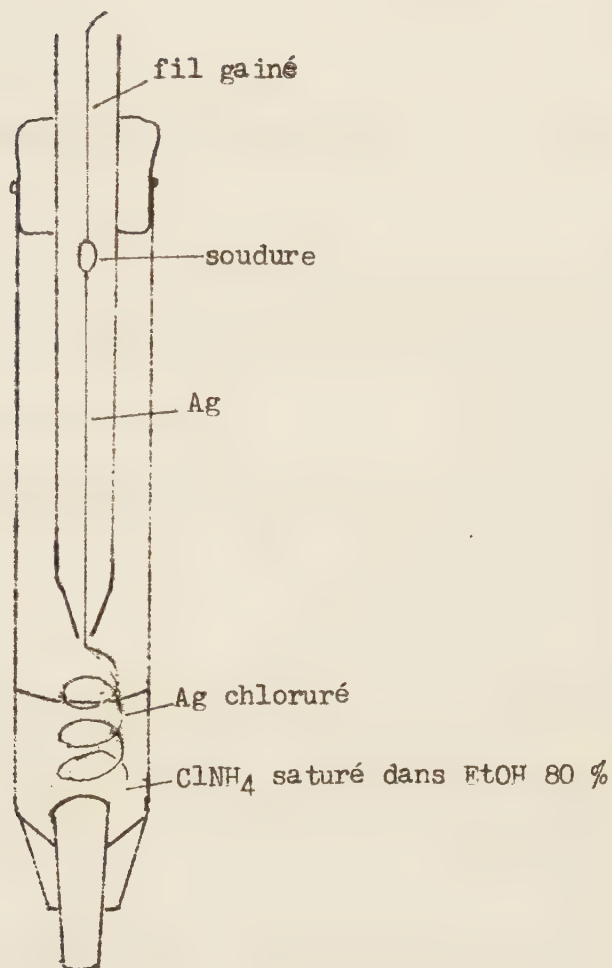


Fig 4 - L'extrapolation de E_R selon HITCHCOCK

h) Chlorure d'ammonium 0,1 N.

Le produit R.P. était recristallisé et séché sur CaCl_2 .

i) Diéthylamine.

La diéthylamine Prolabo était redistillée et on ne recueillait que la fraction $54,5^\circ - 55^\circ$. Le titre était ajusté à 0,1 N par dosage avec HCl en présence de thymolphtaléine.

j) Biphtalate de potassium 0,05 M.

Nous avons employé le sel R.P. simplement séché à l'étuve. En raison de sa faible solubilité dans l'alcool à 80° GL , nous l'avons utilisé en solution 0,05 M.

3) - Mode opératoire.

Il suffisait de mettre dans la cellule environ 100 cm³ de la solution à étudier et de faire barboter l'hydrogène (1 bulle/sec.) jusqu'à obtenir un potentiel constant et ne différant pas de plus de 0,2 mv. pour les 2 électrodes à hydrogène. L'équilibre était en général atteint après 1 heure et restait stable plusieurs heures.

L'agitation pouvant introduire une légère perturbation au moment des lectures de potentiel, celles-ci étaient donc faites le liquide étant au repos.

C. - RESULTATS.

1) - Détermination du potentiel de la demi-cellule :

Ag, AgCl/NH₄Cl saturé dans C₂H₅OH à 80° .

a) Calculs des coefficients de la formule de HITCHCOCK(6).

Nous avons écrit précédemment :

$$E' = E + k \log c - k A \sqrt{c} = E_R - k B c \quad (\text{I, 9) et I,10})$$

Nous avons posé :

$$k = 2,3026 \frac{RT}{F_a} = 0,0591 \text{ (valeur conforme aux indications de la littérature à } 25^\circ \text{ C).}$$

Il faut calculer la constante A de DEBYE-HÜCKEL, ce que l'on peut faire d'après sa formule de définition :

$$A = \frac{0,4343 e^3 \sqrt{2} N}{(D K T)^{3/2} \sqrt{1000}} \quad (I, 24)$$

où e = charge de l'électron = 4,80251 10^{-10} u.s.e.

N = nombre d'Avogadro = 6,02283 10^{23}

K = 1,38047 10^{-16} erg/deg./mole (constante de Boltzmann)

T = température absolue = 298.

D = constante diélectrique du solvant.

D'après la littérature (11) $D_{C_2H_5OH} 80^\circ = 32$

la variation de D avec la composition du mélange hydroalcoolique étant presque linéaire.

On obtient alors : $A = 1,96$

$k A = 0,116$.

b) Calculs des valeurs de E' .

On peut alors calculer E' , connaissant la concentration molaire c en HCl d'une solution et le potentiel observé E . Les résultats sont groupés dans le tableau I suivant :

T A B L E A U I.

c	$\log c$	$k \log c$	$\sqrt{c}$	$-k A \sqrt{c}$	E_{volt}	E'_{volt}
0,020	-1,699	-0,1002	0,1415	-0,0163	0,2972	0,1807
0,018	-1,745	-0,1030	0,1341	-0,0155	0,2993	0,1808
0,016	-1,796	-0,1060	0,1265	-0,0146	0,3022	0,1816
0,014	-1,854	-0,1095	0,1182	-0,0136	0,3050	0,1819
0,012	-1,921	-0,1135	0,1095	-0,0126	0,3070	0,1821
0,010	-2,000	-0,1182	0,1000	-0,0115	0,3122	0,1825
0,008	-2,097	-0,1238	0,0895	-0,0103	0,3170	0,1829
0,006	-2,222	-0,1312	0,0775	-0,0089	0,3260	0,1861 ⁺
0,004	-2,398	-0,1415	0,0632	-0,0073	0,3330	0,1842
0,002	-2,699	-0,1592	0,0447	-0,0052	0,3490	0,1846

La courbe $E' = \varphi(c)$ a été tracée dans la figure 4, page 16. On voit que c'est une droite aux erreurs d'expériences près. La valeur extrapolée pour $c = 0$ donne alors :

+ Cette valeur nettement aberrante n'a pas été portée sur la figure 4 et, par suite, n'a pas compté pour l'extrapolation.

$$E_R = 0,1850 \pm 0,0005 \text{ volt.}$$

c) Correction due à la pression.

D'après les conventions faites et en combinant les équations (I, 1) et (I, 6), l'équation complète appliquée à la cellule serait :

$$E = E_R - \frac{R}{F_a} T \ln a_{H^+} + \frac{R}{2 F_a} T \ln K p_{H_2} \quad (I, 25)$$

De telle sorte que dans l'extrapolation précédente il faudrait remplacer E par une quantité corrigée :

$$\begin{aligned} E_I &= E - \frac{R}{2 F_a} T \ln K p_{H_2} \\ &= E - 0,0295 \log \frac{p_{H_2}}{760} \end{aligned} \quad (I, 26)$$

La pression de l'hydrogène sur les électrodes de platine est fonction

- 1) du débit de l'hydrogène,
- 2) de la pression atmosphérique,
- 3) de la tension de vapeur de l'alcool à 80° GL.

La valeur du potentiel lu est pratiquement indépendante du débit de l'hydrogène, ainsi que nous l'avons constaté. Nous prendrons pour pression atmosphérique moyenne la valeur normale 760 mm. et pour tension de vapeur celle de l'alcool pur à 25° C, soit 59 mm. de mercure. Dans ces conditions $p_{H_2} = 701$ et $E_I = E + 0,001 \text{ volt.}$

La correction à effectuer est donc de 1 mv. et nous écrirons finalement :

$$E_{Ag, AgCl/NH_4Cl \text{ sat. dans } C_2H_5OH \text{ } 80^\circ} = \underline{0,1860 + 0,0005 \text{ volt.}}$$

2) - Détermination du potentiel de la demi-cellule :

$$\underline{Hg, Hg_2Cl_2/KCl \text{ } 0,1 \text{ N dans } C_2H_5OH \text{ à } 80^\circ \text{ GL.}}$$

Nous n'avons pas refait une extrapolation pour déterminer le potentiel de la demi-cellule au calomel, mais nous l'avons comparé à la demi-cellule au chlorure d'argent. Nous avons ainsi

trouvé 0,070 v. de différence entre ces 2 demi-cellules, de sorte que l'on obtient pour l'électrode au calomel :

$E_{\text{Hg, Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl } 0,1 \text{ N dans } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH à } 80^\circ \text{ GL}} = 0,256 \pm 0,001 \text{ volt.}$

On sait que le potentiel d'une électrode de même concentration, mais en milieu aqueux, est de 0,337 volt.

3) - Remarques sur les activités protoniques en milieu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 80° GL.

Nous avons déterminé expérimentalement les activités et les coefficients d'activité protoniques pour des concentrations entières d'HCl en solution dans l'alcool à 80° GL. Nos valeurs sont d'ailleurs en excellent accord avec celles d'un travail non publié dont nous avons eu connaissance (12).

Par ailleurs, nous pouvons calculer le coefficient d'activité par l'une des expressions données par DEBYE :

$$- \log f = A \sqrt{c} \quad (\text{I, 27})$$

$$- \log f = A \sqrt{c} - B c \quad (\text{I, 7})$$

L'expression (I, 7), que nous avons adoptée pour notre extrapolation, comporte un terme correctif $-B c$ qui tient compte des dimensions ioniques. Nous avons déjà calculé A et nous pouvons, grâce à nos mesures précédentes, trouver B , qui est déterminé expérimentalement, ce qui nous donne l'expression :

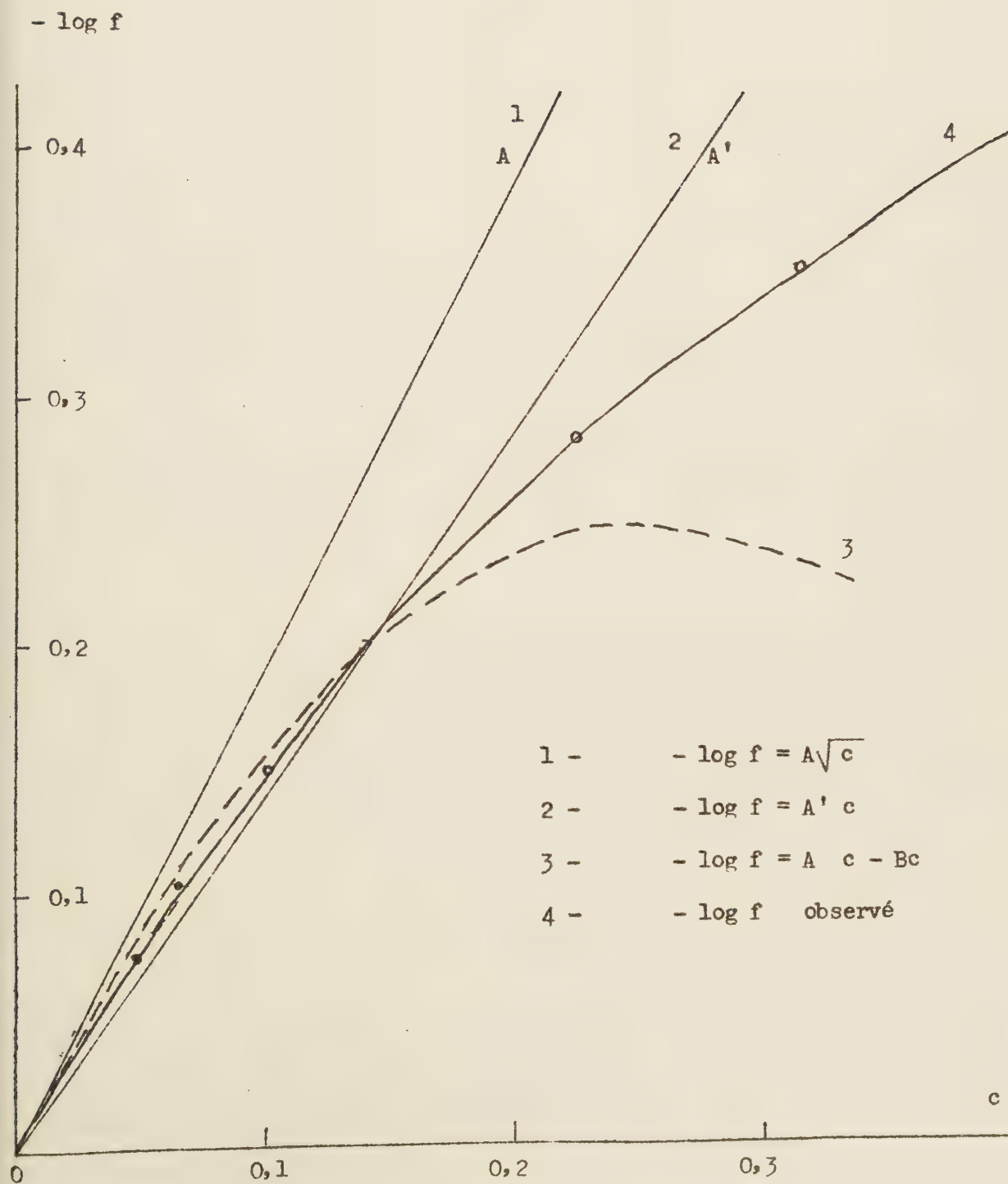
$$- \log f = 1,96 \sqrt{c} - 3,81 c \quad (\text{I, 28})$$

L'ensemble des résultats trouvés est indiqué dans le tableau II et la figure 5, page 21, où sont comparées les diverses valeurs de $-\log f$ trouvées expérimentalement et calculées d'après les expressions (I, 27) et (I, 28).

Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes :

- a) Il est évident que l'expression (I, 28) donne pour $-\log f$ des valeurs s'approchant plus de celles obtenues expérimentalement que de l'expression (I, 27) pour les concentrations inférieures à 0,02, puisque B a été déterminé justement comme facteur de correction expérimental. Mais on ne peut pas dire que la formule (I, 28) représente mieux le phénomène observé; en effet, quand $c > 0,02$, le terme $B c$ devient rapidement grand comparé à $A \sqrt{c}$ et $-\log f$ calculé dans ces conditions passe par un maximum et décroît, ce qui ne correspond plus du tout à la forme de la courbe expérimentale.

Fig 5 - Comparaison des coefficients d'activité
calculés et observés de l'HCl dans l'al-
cool à 80° GL.



T A B L E A U I I.

c	$\sqrt{c}$	a_{exp}	$f_{\text{exp.}}$	$-\log f_{\text{exp.}}$	$-\log f = \frac{A}{\sqrt{c}} - B c$	$-\log f = \frac{A}{\sqrt{c}}$
1,0	1,0	0,277	0,277	0,558		
0,7	0,836	0,210	0,300	0,523		
0,5	0,706	0,160	0,320	0,495		
0,4	0,632	0,132	0,330	0,482		
0,3	0,547	0,104	0,348	0,459		
0,2	0,447	0,0738	0,369	0,433	0,114	0,876
0,1	0,316	0,0445	0,0445	0,352	0,239	0,620
0,05	0,224	0,0257	0,514	0,289	0,248	0,439
0,02	0,141	0,0127	0,636	0,200	0,200	0,276
0,01	0,100	0,00708	0,708	0,150	0,158	0,196
0,004	0,0632	0,00313	0,782	0,107	0,109	0,124
0,002	0,0447	0,00168	0,840	0,076	0,080	0,087

b) On obtient une meilleure approximation du phénomène observé en prenant un coefficient A' de $\sqrt{c}$ inférieur à A qui est nettement trop élevé. Sur la figure 5, page 21, nous avons tracé la droite

$$-\log f = 1,44 \sqrt{c} \quad (I, 29)$$

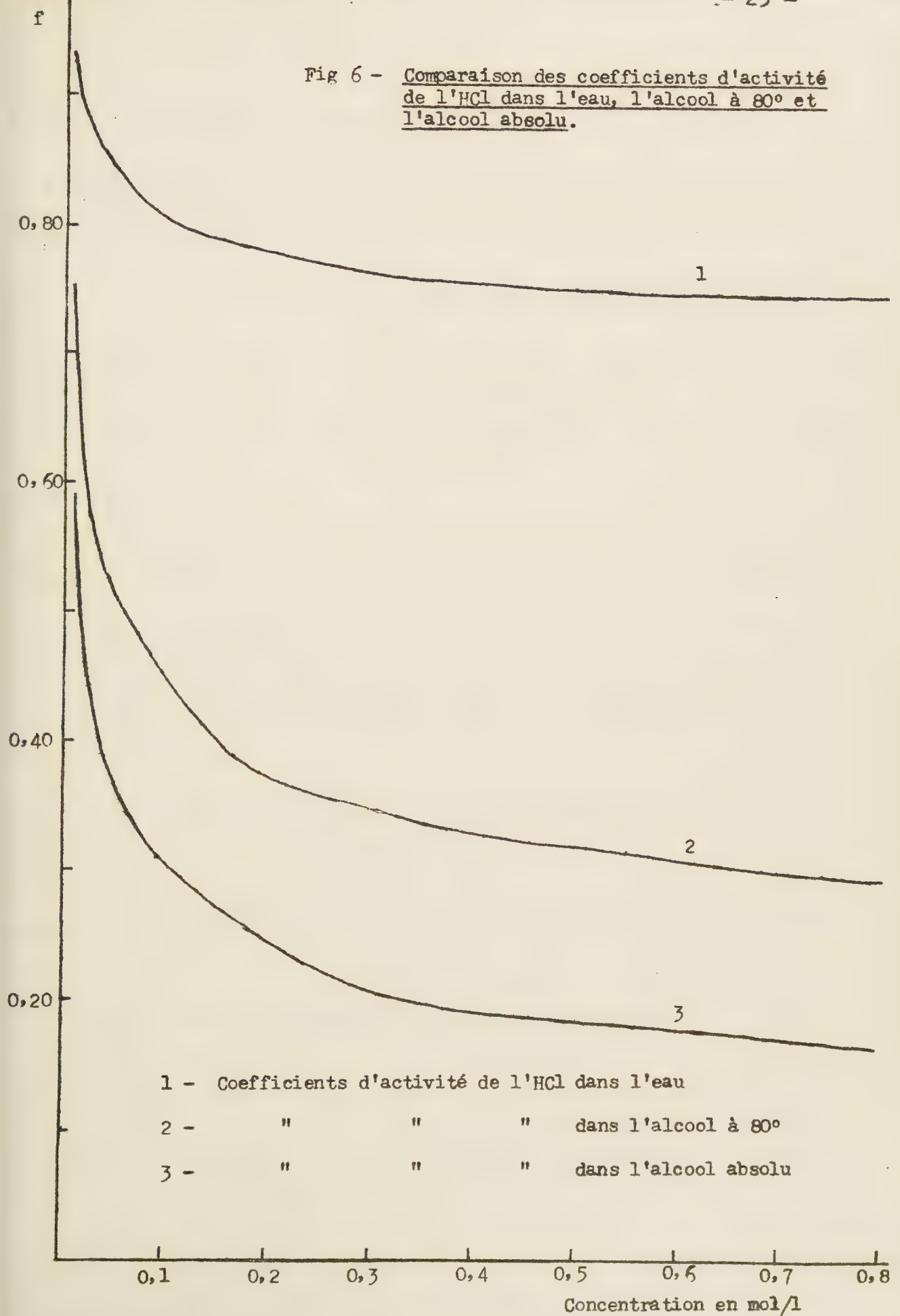
c) Si on fait le rapport A'/A du coefficient empirique à celui calculé selon DEBYE, on trouve 0,734. Dans les mêmes conditions, NONHEBEL & HARTLEY (3) trouvent respectivement pour l'eau, les alcools méthylique et éthylique : 0,724; 0,70; 0,67. Selon ces auteurs, les valeurs expérimentales sont en assez bonne concordance avec celles trouvées grâce à la théorie de MILNER qui, en calculant l'énergie potentielle mutuelle d'un mélange d'ions univalents, trouve finalement :

$$-\log f = A f(c) \sqrt{c} \quad (I, 30)$$

$f(c)$ est une fonction de c variant peu et dont la valeur moyenne est 0,7.

d) Enfin, nous voyons que les valeurs que nous avons trouvées pour f en milieu alcoolique à 80°, occupent une position intermédiaire entre celles trouvées pour les milieux aqueux et alcoolique anhydre par NONHEBEL & HARTLEY (3) (Fig. 6, page 23).

Fig 6 - Comparaison des coefficients d'activité
de l'HCl dans l'eau, l'alcool à 80° et
l'alcool absolu.



4) - Détermination du pH d'une série de solutions tampons.

Nous avons constitué dans l'éthanol à 80° GL., une série de solutions tampons en réalisant des mélanges en proportions convenables des solutions décrites précédemment et prises deux à deux. Dans le tableau III suivant, nous indiquons :

1ère Colonne : la composition qualitative de la solution, les constituants étant symbolisés par A et B;

2ème et 3ème colonnes : les concentrations molaires de A et B dans le mélange tampon;

4ème et 5ème colonnes : le potentiel observé E en mv. et le pH correspondant.

Remarques :

1°/ Par suite des erreurs expérimentales sur E_R et sur E, le pH des solutions tampons est défini à $\pm 0,02$ unités près;

2°/ Comme nous donnons dans ce tableau la valeur de E non corrigée, nous avons pris $E_R = 0,185$ v.;

3°/ Les essais effectués sur les tampons NaOH, NaNO_3 ont dû être recommencés plusieurs fois; la mesure était délicate, probablement du fait de la carbonatation de la soude qui donnait un potentiel instable.

Si on admet que la soude est totalement dissociée, on pourrait donc écrire, pour les 3 dernières solutions tampons :



En appelant alors K'_c la constante de dissociation propre du milieu :

$$K'_c = a_{H^+} \times a_{OH^-} \quad (I, 31)$$

et K_e une autre constante où nous confondons a_{OH^-} et OH^-

$$K_e = a_{H^+} \times [OH^-] \quad (I, 32)$$

il vient :

$$pK_e = -\log a_{H^+} - \log [OH^-] = pH - \log [B] \quad (I, 33).$$

T A B L E A U I I I .

		A	B	E mv	pH
A	KCl	0,05	0,05		1,56
B	HCl	0,05	0,04		1,64
		0,05	0,0214		1,90*
		0,05	0,01		2,20
A	Biphtalate de potassium	0,025	0,000	525	5,75
B	K OH	0,025	0,001	550	6,18
		0,025	0,003	585	6,78
		0,025	0,005	607	7,15
A	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$	0,10		622	7,40
A	NH_4Cl	0,05	0,01	658	8,00
B	NH_4OH	0,05	0,02	676	8,30
		0,05	0,03	686	8,48
		0,05	0,04	693	8,62
		0,05	0,05	702	8,75
		0,03	0,07	715	8,97
		0,01	0,09	745	9,48
A	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,05	0,01	799	10,40
B	HCl	0,05	0,005	814	10,65
		0,05	0,0025	829	10,90
		0,097	0,003	844	11,15
A	NaNO_3	0,05	0,002	915	12,35
B	NaOH	0,05	0,005	944	12,85
		0,05	0,010	961	13,15

* Le même mélange tampon en milieu aqueux a un pH = 1,70.

Le tableau IV donne les valeurs de pH, $-\log B$ et $p K_e$ obtenues pour les trois dernières solutions tampons, c'est-à-dire celles contenant de la soude :

T A B L E A U I V.

$-\log B$	pH	$p K_e$
2,7	12,35	15,05
2,3	12,85	15,15
2,0	13,15	15,15

On obtient ainsi un ordre de grandeur de $p K_e$, dont nous prendrons pour valeur moyenne 15,1. Cette valeur est nettement différente de celle de l'eau qui est de 14, comme on le sait, à la température de 25° C.

C H A P I T R E I I .

-----ooOoo-----

LES CONSTANTES D'ACIDITE DES MERCAPTANS.

A. - PARTIE THEORIQUE.

1) - La constante d'acidité.

On définit en général la "force d'un acide" AH par sa constante d'activité :

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{AH}} \quad (II, 1)$$

ce qui, appliqué au cas des mercaptans RSH s'écrit :

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{RS^-}}{a_{RSH}} \quad (II, 2)$$

Toutefois, la détermination de cette constante se heurte à deux difficultés :

1°/ Nous n'avons pas les éléments pour déterminer exactement a_{RS^-} et a_{RSH} ;

2°/ BRÖNSTED (13) fait remarquer que si on prend un état standard unique, les solutions aqueuses diluées par exemple, cette constante est indépendante du solvant, et ne saurait servir à comparer la force d'un acide dans différents solvants.

Aussi propose-t-il une "constante d'acidité" qu'il définit ainsi :

$$K_{acide} = \frac{a_{H^+} [A^-]}{[HA]} \quad (II, 3)$$

les crochets représentent les concentrations molaires. C'est cette grandeur que nous déterminons pour les mercaptans et que nous désignerons par K . Il faut cependant faire dès maintenant cette restriction qu'elle n'est pas rigoureusement constante et indépendante de la concentration. Cette constante d'acidité représente l'activité des ions H^+ quand l'acide est à moitié dissocié.

2) - La détermination de la constante d'acidité d'un acide faible.

Pour déterminer la constante K , on peut neutraliser progressivement l'acide par une base forte comme la soude. On fait alors, à chaque addition, varier le rapport

$$\frac{[A^-]}{[A H]}$$

Dans le cas d'un acide faible, il faut tenir compte de ce que (I4) :

- 1°/ l'acide n'est que peu ionisé,
- 2°/ le sel formé réduit encore cette ionisation,
- 3°/ le sel est hydrolysé.

Pour exprimer mathématiquement ces 3 conditions faisons le raisonnement suivant : Soit a la concentration initiale totale de l'acide faible $H S R$; pendant la neutralisation par la base forte $NaOH$ il passe à l'état de sel $Na S R$ qu'on suppose complètement ionisé en Na^+ et $R S^-$. Si b est la concentration de la base ajoutée à chaque instant, Na^+ est égal à b puisque la base, comme le sel, est complètement ionisée. L'acide $H S R$ n'étant que partiellement neutralisé, à chaque instant

$$a = [H S R] + [R S^-] \quad (II, 4)$$

D'autre part, la solution est électriquement neutre, la somme de toutes les charges positives doit donc être égale à la somme de toutes les charges négatives :

$$\begin{aligned} [Na^+] + [H^+] &= [R S^-] + [O H^-] \\ \text{soit } b + [H^+] &= [R S^-] + [O H^-] \end{aligned} \quad (II, 5).$$

En combinant (II, 3), (II, 4) et (II, 5) on obtient :

$$K = \frac{a_{H^+} (b + [H^+] - [O H^-])}{a - b - [H^+] + [O H^-]} \quad (II, 6).$$

Cette équation est applicable dans tous les cas. Toutefois, nous en modifierons légèrement l'expression dans les deux cas qui se présentent à nous :

1°/ $[H^+]$ et $[O H^-]$ sont négligeables devant a et b . C'est ce qui se produit quand on opère avec un acide 0,01 N

($a = 10^{-2}$) et que les pH de neutralisation sont compris entre 4 et 11. L'équation se simplifie alors :

$$K = a_{H^+} \frac{b}{a - b} \quad (\text{II, 7})$$

$$pK = pH + \log (a - b) - \log b \quad (\text{II, 8})$$

ce qui est l'équation d'HENDERSON simple.

2°/ Si le pH observé au cours de la neutralisation est supérieur à 11, $[O H^-]$ n'est plus négligeable devant b et a . Toutefois, $[H^+]$ est négligeable devant ces 3 quantités. On écrit alors :

$$[O H^-] = \frac{K_e}{[H^+]} \text{ et on calcule } K \text{ par l'équation :}$$

$$K = a_{H^+} \frac{b - \frac{K_e}{[H^+]}}{a - b + \frac{K_e}{[H^+]}} \quad (\text{II, 9})$$

$$\text{soit } pK = pH + \log a - b + \frac{K_e}{[H^+]} - \log b - \frac{K_e}{[H^+]} \quad (\text{II, 10})$$

Pour le calcul on confond $[H^+]$ et a_{H^+} . La valeur prise pour K_e sera celle trouvée précédemment. Ce n'est qu'une approximation, mais les termes en $\frac{K_e}{[H^+]}$ sont des termes correctifs petits.

3) - La fonction acidité.

On pourrait essayer de définir une constante d'acidité en remplaçant a_{H^+} par la fonction acidité H de HAMMET (10). Mais, dans ce cas, si on n'a pas fait les déterminations de pH telles que nous en avons faites dans la Ière partie, on ne peut plus appliquer la formule (II, 10). Dans le cas d'application de la formule (II, 8), nous pourrions calculer un $p K_H$ ainsi défini :

$$p K_H = H + \log (a - b) - \log b \quad (\text{II, 11}).$$

4) - Travaux antérieurs.

SCHWARZENBACH (I5) et divers collaborateurs ont déterminé les forces d'acidité du thiophénol, des 3 dithiophénols isomères, de divers thiophénols substitués, et de divers dimercaptans aliphatiques. Ils ont déterminé les acidités avec l'électrode à hydrogène, l'électrode de référence étant une électrode au calomel saturée aqueuse, dont le potentiel de jonction était considéré comme négligeable. Ces auteurs essayèrent de déterminer la constante d'activité K_a , qu'ils exprimèrent sous la forme équivalente d'un potentiel normal d'acidité E_{ac} :

$$E_{ac} = 0,059I \log K_a = - 0,059I p K_a \quad (II, I2).$$

Ils calculaient le coefficient d'activité des ions par la formule simplifiée de DEBYE. Ils opérèrent en prenant comme solvants des mélanges $H_2O-C_2H_5OH$ contenant 100, 90, 80 et 60 % de C_2H_5OH .

Il faut remarquer que, malgré ce calcul de coefficients d'activité, la constante ainsi déterminée n'est pas la constante d'activité selon BRÖNSTED, car cet auteur prend comme état standard unique les solutions aqueuses diluées; cette considération n'intervient pas dans le calcul de la constante de SCHWARZENBACH.

YABROFF (I6), en étudiant l'extraction des mercaptans en solution hydrocarbonée par des solutions alcalines, a calculé les constantes d'ionisation :

$$K_i = \left[H^+ \right] \left[RS^- \right] / \left[RSH \right]$$

de quelques mercaptans en milieu aqueux, à partir de leurs coefficients de partage entre les deux milieux.

Enfin, plus récemment FLETCHER (I7) détermina les constantes d'acidité de quelques acides comprenant notamment : le thiophénol, le butylmercaptan et l'octylmercaptan normaux. Le solvant était un mélange eau-alcool butylique tertiaire à 23 % d'alcool. L'acidité de la solution était mesurée par l'électrode de verre, avec comme référence, l'électrode au calomel saturée aqueuse. Le potentiel de jonction était négligé.

Après avoir exposé nos propres résultats obtenus en déterminant par potentiométrie et colorimétrie, le pH en milieu éthanol 80° GL. de solutions de mercaptans partiellement neutralisés par la soude, nous les comparerons à ceux des auteurs précités tout au moins pour les valeurs obtenues dans des conditions analogues.

B. - PARTIE EXPERIMENTALE.

1) - Appareillage.

a) Potentiométrie.

Nous avons utilisé le montage précédemment décrit pour déterminer l'activité des ions H^+ avec l'électrode à hydrogène.

Les essais avec l'électrode de verre furent effectués avec le potentiomètre M E C I à amplification.

b) Colorimétrie.

Pour tous les essais de colorimétrie nous avons utilisé le spectrophotomètre COLEMAN (Modèle I4 - Monochromateur à réseau).

2) - Réactifs.

a) Mercaptans.

Nous avons redistillé sous courant d'azote et, généralement sous pression réduite, les mercaptans utilisés. Nous avons pris l'indice de réfraction de certains mercaptans. Nous n'avons pu faire que difficilement la comparaison avec des valeurs déjà connues, pour les mercaptans tertiaires notamment, car nous ignorions de quel isomère il s'agissait. Parmi ces derniers, certains se conduisaient, à la distillation, comme des mélanges plutôt que comme des corps purs. D'ailleurs, la distillation n'a pas pour la plupart, rapproché de 100 % la teneur en mercaptan. Puisque la distillation élimine certainement le disulfure de point d'ébullition beaucoup plus élevé, ces mercaptans étaient donc en fait, mélangés à un solvant neutre, probablement hydrocarboné. C'est ce qui explique la différence entre l'indice de réfraction que nous avons déterminé pour l'amylmercaptan tertiaire, et celui indiqué dans les "Report of Investigations" du "Bureau of Mines", indiqué dans la dernière colonne du tableau V, ci-après.

b) Indicateurs colorés.

Nous les avons utilisés en solution à 0,1 % dans l'alcool à 80° G.L. Nous donnons dans le tableau VI, la liste de ces indicateurs, ainsi que leur pK_{In} en milieu aqueux*, et l'intervalle de pH du virage (I4).

* K_{In} est la constante d'activité de l'indicateur coloré considéré comme un acide faible.

T A B L E A U V.

Désignation des mercaptans	Distillation		n_{20° expéri- mental	n_{20° (litté- rature)
	p mm. de Hg	t ° C.		
Dodecyl tertiaire mercap- tan	17	108 - 110	1,4678	
Octyl " "	20	53 - 54	1,4560	
Heptyl " "	37	62 - 64	1,4542	
Hexyl " "	42	51,5 - 52,5	1,4522	
Amyl " "	30	28 - 30	1,4325	1,438
Butyl " "	760	64 - 64,5	1,4232	1,423
Butyl normal	760	95,5 - 97,5		1,443
Ethyl mercaptan				1,431
Benzyl " "	18	86 - 87	1,5755	
Thiophénol	55	87 - 88	1,5878	1,589
Mercaptobenzothiazole				

T A B L E A U VI.

Indicateur	pK_{In} en milieu aq.	Intervalle de pH du vi- rage en milieu aqueux
Rouge de méthyle	5,1	4,2 - 6,3
Rouge de bromophénol	6,16	5,2 - 6,8
Bleu de bromothymol	7,0	6,0 - 7,6
Rouge de phénol	7,9	6,8 - 8,4
Rouge de crésol	8,3	7,2 - 8,8
Bleu de thymol	8,9	8,0 - 9,6
Phénolphtaléine	9,4	8,3 - 10,0
Thymolphtaléine		9,3 - 10,5
Bleu de Nil		10,1 - 11,1
Indigo disulfonate		12 - 14

c) Solutions tampons et solutions de soude.

Nous les avons déjà décrites au chapitre I, page 15.

3) - Mode opératoire.

a) Spectres d'absorption des indicateurs colorés.

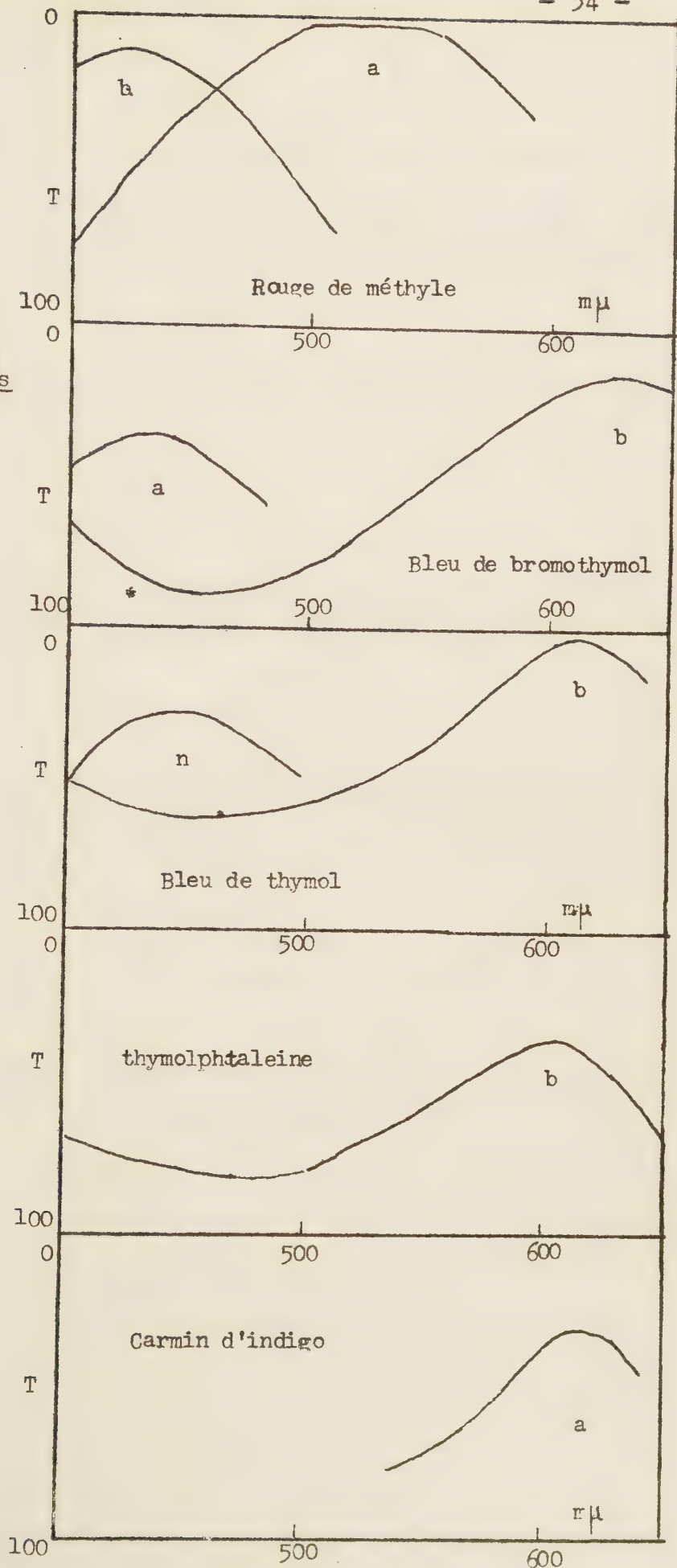
Une solution colorée possède dans son spectre d'absorption un ou plusieurs maxima ou minima. Ces longueurs d'onde sont intéressantes parce que l'absorption y est constante sur une certaine longueur du spectre. Dans le cas actuel ce sont les maxima qui nous intéressent. Nous les avons déterminés pour les deux formes : acide (λ_a) et basique (λ_b) de chaque indicateur coloré. Les résultats sont groupés dans la figure 7, page 34, et dans le tableau VII suivant :

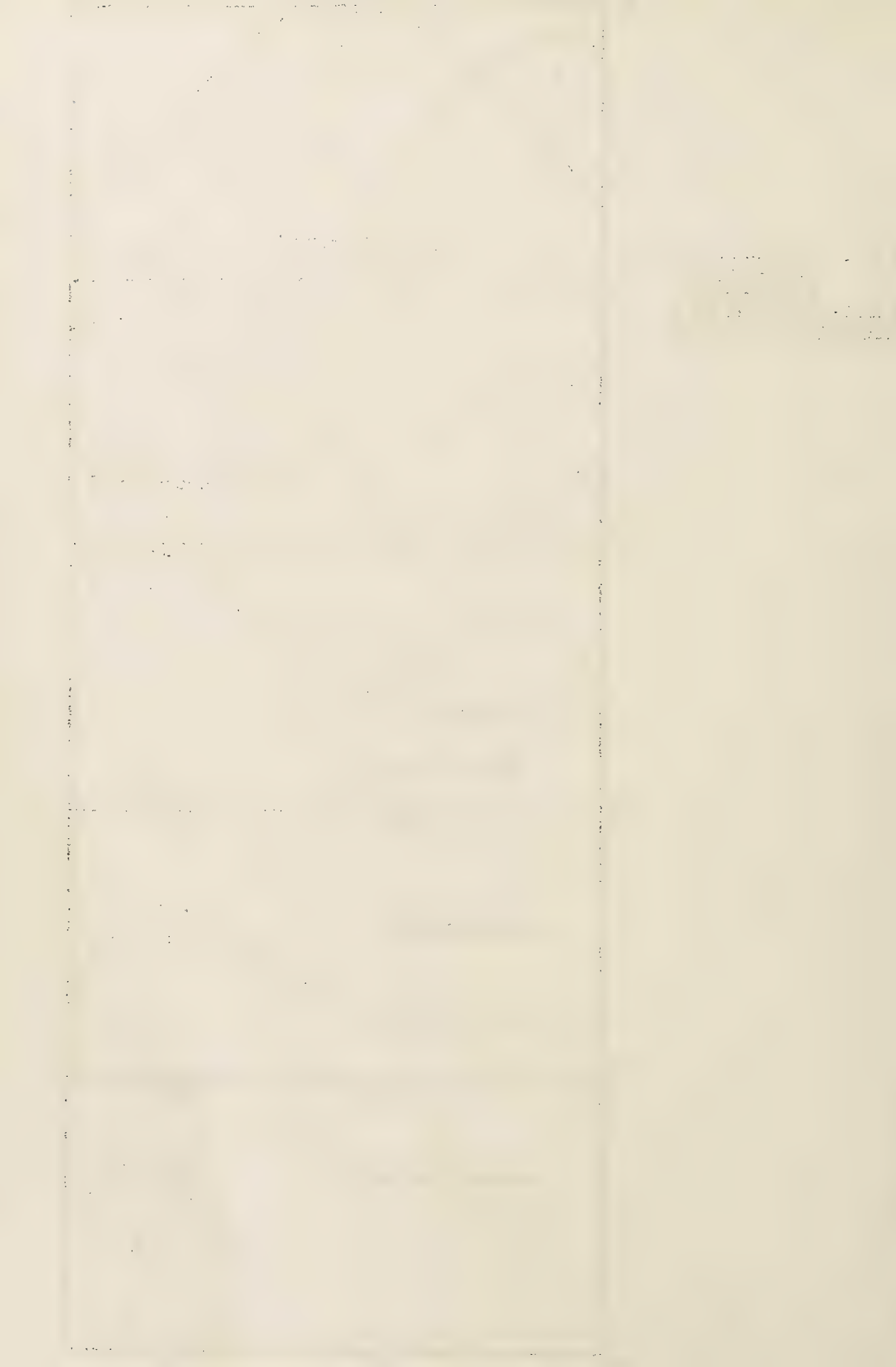
T A B L E A U VII.

Indicateur	λ_a m μ	λ_b m μ
Rouge de méthyle	525	425
Rouge de Bromophénol	450	580
Bleu de bromothymol	435	630
Rouge de phénol	510	565
Rouge de Crésol	525	575
Bleu de Thymol	445	610
Phénolphthaléine		560
Thymophtaléine		600
Bleu de Nil	630	520
Indigo disulfonate	615	

Nous avons dû, après ces essais, rejeter certains colorants. Ce fut le cas des 3 rouges de bromophénol, de phénol, et de crésol qui présentent des bandes d'absorption trop rapprochées ou trop inégales. Nous avons également écarté la phénolphthaléine et le Bleu de Nil qui, en milieu hydroalcoolique, faisaient double emploi. Nous n'avons donc conservé que les colorants groupés dans la figure 7, page 34.

Fig 7 - Les spectres
d'absorption
des sol. H₂O-EtOH 80 %
des indicateurs colorés





b) Etalonnage des indicateurs colorés dichromes.

Si nous appelons T le % d'intensité de lumière transmise par une solution où le colorant est à la concentration molaire c , la loi de LAMBERT-BEER s'écrit, α étant une constante :

$$\alpha c = - \log \frac{T}{100} \quad (\text{II, 13}).$$

Le spectrophotomètre COLEMAN comporte une échelle qui donne directement cette grandeur, appelée densité optique d :

$$d = - \log \frac{T}{100} \quad (\text{II, 14})$$

qui est donc proportionnelle à la concentration.

Si nous appliquons maintenant en milieu hydroalcoolique l'équation d'HENDERSON au colorant, l'acide faible que nous écrivons InH , nous voyons que :

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{In}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]} \quad (\text{II, 15})$$

pH et pK_{In} étant évidemment les valeurs définies pour le milieu étudié. Nous confondons activités et concentrations, ce qui est légitime étant données les très faibles concentrations des indicateurs que l'on utilise. Il suffit donc de connaître le rapport

$$[\text{In}^-] / [\text{InH}]$$

pour déterminer un pH et, par conséquent, la concentration du colorant est indifférente.

Pour mesurer alors le pH d'une solution avec un indicateur, nous prenons les densités optiques sous les deux longueurs d'onde λ_a et λ_b ce qui nous donne :

$$\alpha [\text{InH}] = d_a \quad (\text{II, 16})$$

$$\alpha' [\text{In}^-] = d_b \quad (\text{II, 17})$$

ce qui, combiné avec l'équation (II, 15) donne :

$$\text{pH} = \log d_b - \log d_a + K \quad (\text{II, 18})$$

Nous avons résolu cette équation d'une façon graphique (Fig. 8 - graphique de gauche, page 37) en portant sur 2 droites parallèles, et avec des échelles logarithmiques orientées en sens inverses, les 2 grandeurs d_a et d_b . On a ainsi sur l'une des échelles une longueur proportionnelle à $-\log d_a$. La droite obtenue en joignant les points correspondants à d_a et d_b découpe sur une troisième droite équidistante des deux premières, une échelle proportionnelle à $\log d_b - \log d_a$, donc au pH.

En fait, cette dernière conclusion n'est pas absolument vérifiée, et cela est dû à plusieurs causes :

1°/ - Comme nous avons pris les concentrations à la place des activités, le pK_{In} n'est pas rigoureusement constant.

2°/ - Quand on fait la mesure sous la longueur d'onde λ_a d'un colorant, on ne mesure pas uniquement la concentration de la forme acide InH , mais également une partie de la forme ionisée In^- , et il en est de même pour λ_b , de sorte que $\log d_b - \log d_a$ ne donne jamais une mesure exacte du rapport :

$$\frac{[In^-]}{[InH]}.$$

L'erreur devient surtout importante quand le pourcentage d'une des formes est grand par rapport à l'autre.

Pour réduire au minimum ces erreurs, nous avons étalonné chaque colorant avec les solutions tampons précédemment décrites, et nous avons explicité la courbe (Fig. 8 - graphique de droite, page 37) :

$$\log d_b - \log d_a = f \text{ (pH)} \quad (II, I9).$$

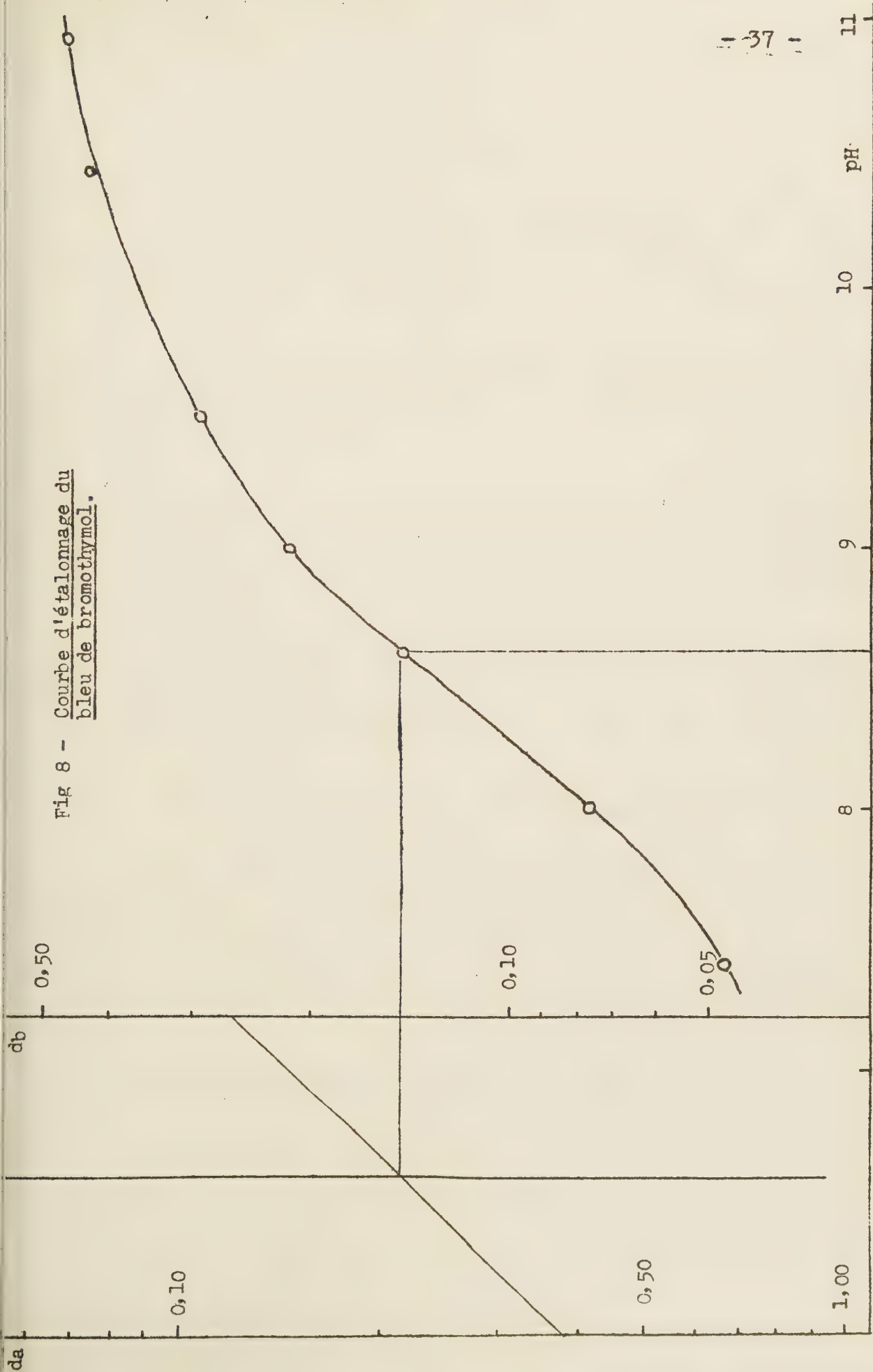
c) Etalonnage des indicateurs monochromes.

Nous n'avons pu employer le même procédé puisque nous ne disposons de l'une des deux grandeurs : d_a ou d_b . Nous avons adopté encore une méthode graphique, plus approchée cependant que pour les indicateurs dichromes.

Pour que les mesures aient un sens, il faut cette fois, opérer avec des quantités déterminées de solution et d'indicateur.

Nous avons alors mesuré la densité optique $d_{\max}$ observée en milieu très basique (pour la thymolphtaléine par exemple) et nous avons supposé qu'elle correspondait à 100 % de forme ionisée.

Fig 8 - Courbe d'étalonnage du
bleu de bromothymol.



Nous pouvons alors écrire :

$$\alpha \times 100 = d_{\max} \quad (\text{II}, 20).$$

La mesure de la densité optique donnera alors le pourcentage x de la forme ionisée In^- :

$$x = \frac{d \times 100}{d_{\max}} \quad (\text{II}, 21).$$

Ce sont alors les quantités x et $100 - x$ que nous avons portées sur le même diagramme que précédemment, à la place des quantités d_a et d_b .

En résumé :

1°/ - les mesures colorimétriques avec les indicateurs dichromes étaient remarquablement faciles puisqu'il n'y avait pas à mesurer les quantités d'indicateur et de solution mises en jeu. Elles étaient aussi les plus précises; on obtenait une reproductibilité à 0,05 près;

2°/ - les mesures avec les indicateurs monochromes nécessitaient la mesure des quantités mises en jeu. La reproductibilité était à 0,1 pH près. Nous avons cependant dû faire appel à ces mesures car dans le domaine des pH élevés nous n'avions pas d'indicateurs dichromes convenables.

d) Dosage et manipulation des mercaptans.

Ces produits étaient mis en solution hydroalcoolique à 80° GL. à la concentration de 0,2 N. Pour chaque essai on en prélevait 10 cm³, on ajoutait une certaine quantité de soude pour neutraliser partiellement le mercaptan, et on complétait à 50 cm³. L'essai colorimétrique était fait immédiatement après cette opération pour limiter l'effet d'oxydation. C'est la solution exempte de colorant qui servait de référence; c'est-à-dire pour laquelle $T = 100$, ou $d = 0$.

Le titre en R S H de la solution diluée était déterminé par dosage potentiométrique avec du AgNO_3 0,05 N.

C. - RESULTATS.

1) - Détermination du pK des mercaptans.

Nous ne donnerons les résultats que des mesures colorimétriques. En effet, dans les mesures potentiométriques, nous avons constaté un très rapide empoisonnement des électrodes à hydrogène, ce qui ôtait toute valeur aux potentiels trouvés.

Cette difficulté est signalée par SCHWARZENBACH (I5a) qui y remédie par un très grand nombre d'essais. Cette méthode est d'abord assez longue, de plus on n'est jamais sûr ainsi que la valeur moyenne admise ne soit pas erronée.

L'électrode de verre s'empoisonne également assez rapidement. Peut-être existe-t-il des types de ces électrodes plus résistants que d'autres, mais nous n'en avons pas eu à notre disposition.

Nous avons préféré la méthode colorimétrique qui, bien que moins précise que la méthode potentiométrique a l'avantage d'être plus rapide et surtout d'éviter les erreurs d'ordre de grandeur comme on peut en commettre quand les électrodes sont empoisonnées.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VIII et la figure 9, page 40. Pour le mercaptobenzothiazole et le thio-phénol, le pK a été calculé selon l'équation (II, 8). Pour les autres, il fallut appliquer l'équation (II, 10).

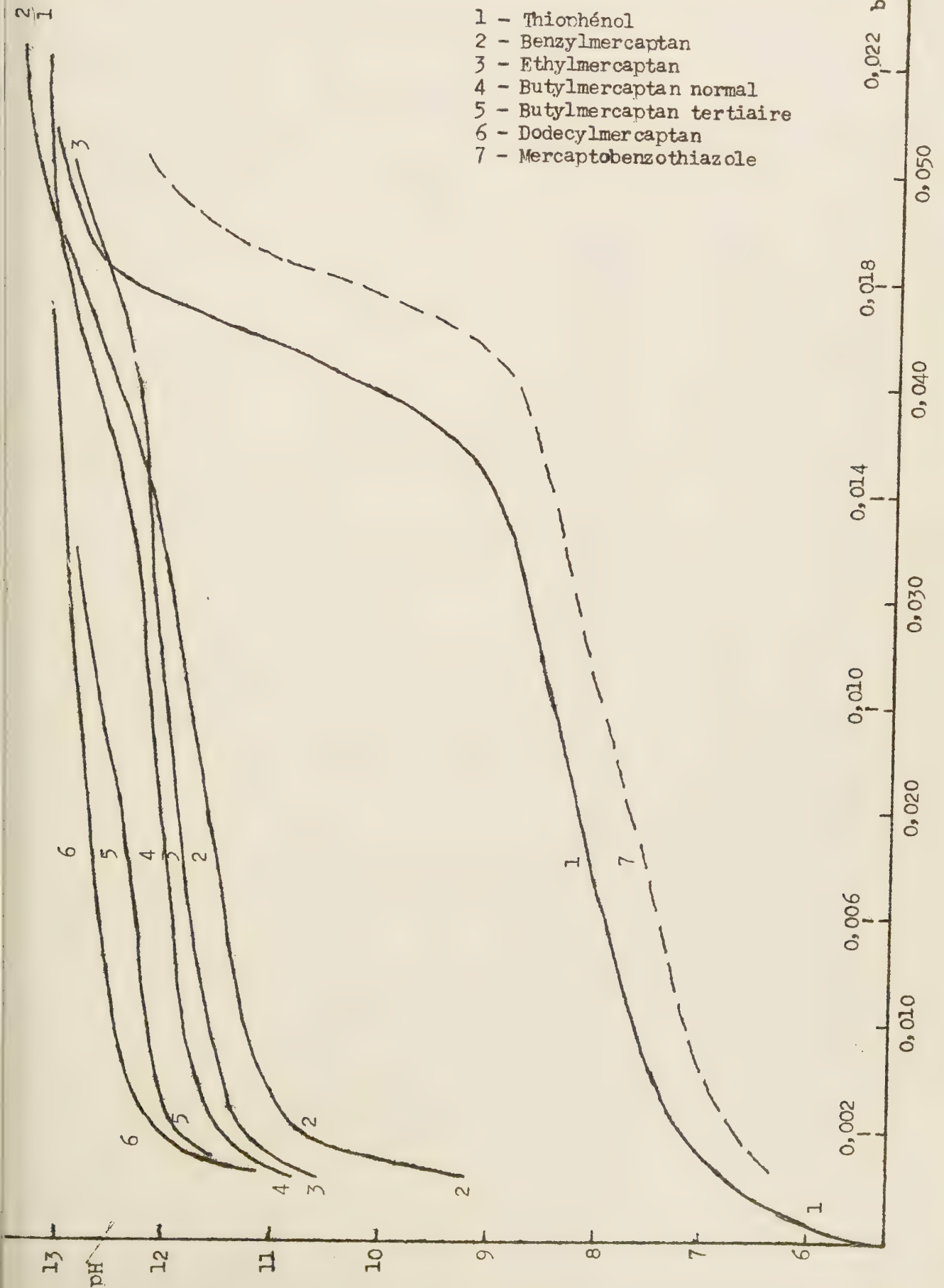
Après examen de ce tableau, on peut faire les remarques et les conclusions suivantes :

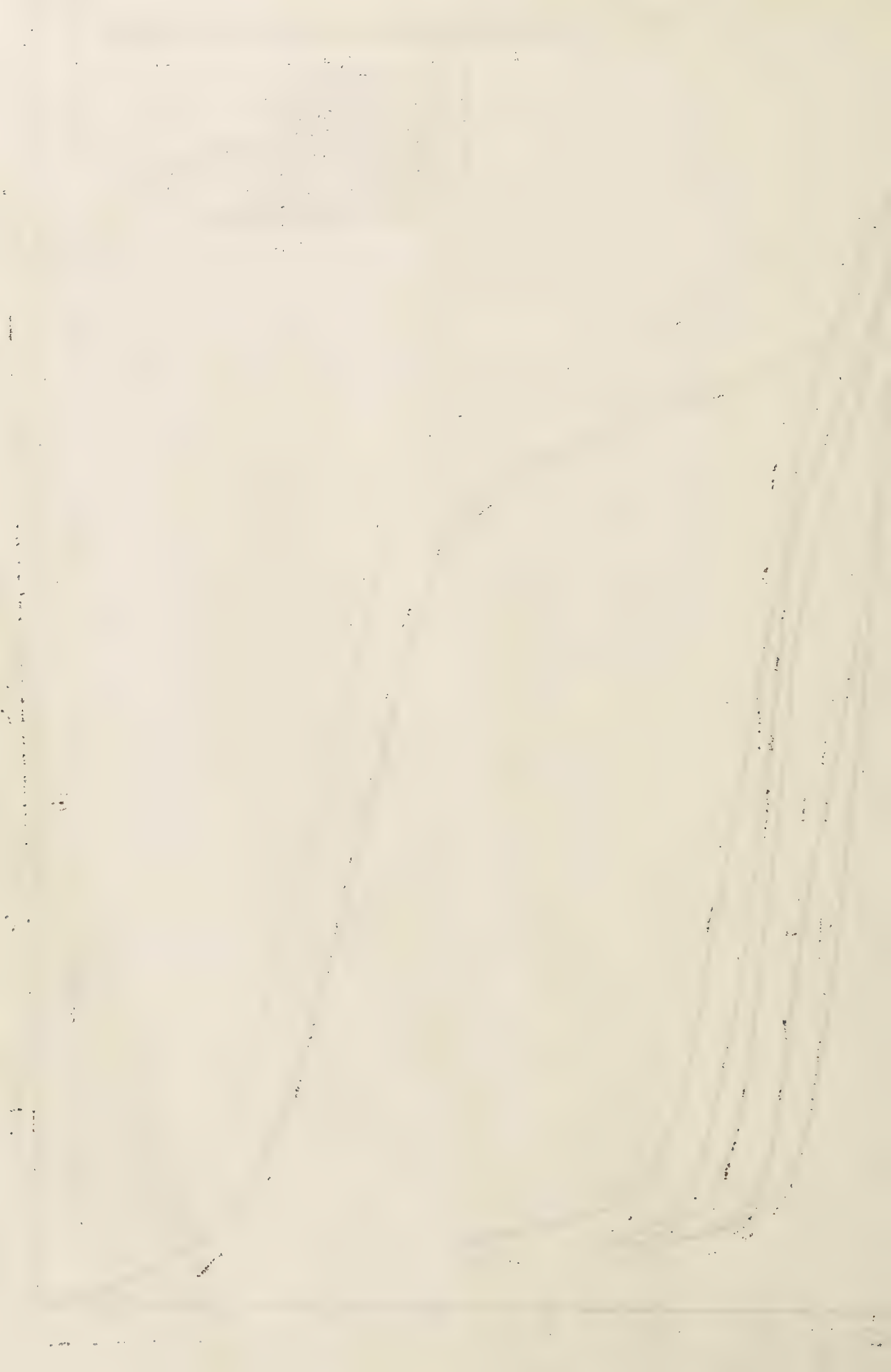
a) les indicateurs colorés donnent des résultats erronés lorsqu'ils sont employés à l'extrémité de leur zone de virage, ce qui est facile à expliquer d'après ce que nous avons dit de l'interférence des bandes d'absorption. Ceci est net dans le cas du mercaptobenzothiazole, et du butylmercaptan normal par exemple.

b) les constantes K ne sont pas rigoureusement constantes pendant la neutralisation, ce qui était également prévu.

c) Les 3 derniers mercaptans du tableau donnent des résultats assez douteux. Avec le dodecyl notamment, il y a une variation du pK avec la concentration initiale a . En fait, pour ces mercaptans, la méthode est en défaut parce que les acides sont trop faibles pour que l'on puisse faire des mesures précises de l'ionisation. Il faudrait déterminer cette dernière directement, comme cela est possible pour les indicateurs colorés. On peut

Fig 9 - Courbes de neutralisation des mercaptans.





T A B L E A U VIII.

Mercaptan étudié a = R S H _{init.}	Indicateur co- loré utilisé	b	pH	pK
Mercaptobenzothiazole a = 0,0194	Rouge de méthyle	0,0040	7,40	
		0,0060	7,25	
		0,0080	7,75	7,90
	Bleu de bro- mothymol	0,0100	8,00	7,95
		0,0120	8,25	7,90
		0,0140	8,55	8,15
		0,0160	8,85	8,20
		0,0180	10,90	
	Thymolphtaléine	0,0200	12,35	
Thiophénol a = 0,0438		0,010	7,65	8,20
		0,015	8,00	8,30
	Bleu de bromo- thymol	0,020	8,25	8,35
		0,025	8,45	8,35
		0,030	8,75	8,40
		0,035	9,05	8,45
		0,040	10,35	9,35
Benzylmercaptan a = 0,0475		0,005	10,75	11,70
		0,010	11,30	11,85
		0,015	11,50	11,85
	Bleu de thymol	0,020	11,70	11,90
		0,025	11,90	11,85
		0,030	12,05	11,85
		0,035	12,25	11,85
	Thymolphtaléine	0,040	12,65	12,05
Ethylmercaptan a = 0,0393		0,005	11,35	12,20
		0,010	11,70	12,15
		0,015	11,90	12,15
	Bleu de thymol	0,020	12,00	12,00
		0,025	12,05	11,85
		0,030	12,20	11,75
		0,035	12,25	11,50

T A B L E A U VIII (suite).

Mercaptan étudié a = R S H _{init.}	Indicateur coloré utilisé	b	pH	pK
Butylmercaptan normal a = 0,0444		0,0050	11,55	12,50
		0,0100	11,90	12,50
	Bleu de thymol	0,0150	12,05	12,40
		0,0200	12,15	12,25
		0,0300	12,25	12,00
	Thymolphthaléine	0,0300	12,35	12,10
Butylmercaptan tertiaire a = 0,0367		0,0400	12,80	12,25
	Bleu de thymol	0,0050	11,95	12,80
		0,0100	12,15	12,65
	Thymolphthaléine	0,0200	12,45	12,45
Hexylmercaptan tertiaire a = 0,0290		0,0300	12,90	12,65
		0,0050	12,20	13,15
	Thymolphthaléine	0,0100	12,65	13,25
		0,0150	13,00	13,60
Octylmercaptan tertiaire a = 0,0418		0,0200	13,15	13,65
	Thymolphthaléine	0,00534	12,25	13,20
Dodecylmercaptan tertiaire a = 0,0213	Carmin d'indigo	0,020	13,15	13,70
		0,0050	12,35	13,15
	Thymolphthaléine	0,0075	12,65	13,35
		0,0100	12,75	13,25
		0,0125	12,90	13,25
a = 0,0426	Carmin d'indigo	0,0213	13,20	13,90

enser à ce sujet, remplacer le rayonnement visible par l'ultra-violet ou l'infra-rouge. Nous avons essayé l'ultra-violet sans succès car les mercaptans n'y présentent pas de bande d'absorption. Nous n'avons pu faire d'essai avec l'infra-rouge faute de appareillage nécessaire.

résumé : Les pK trouvés par notre étude colorimétrique sont groupés dans le tableau IX.

T A B L E A U IX.

Mercaptan	pK
Mercaptobenzothiazole	8,0
Thiophénol	8,3
Benzyl	11,8
Ethyl	12,0
Butyl normal	12,4
Butyl tertiaire	12,7
Hexyl tertiaire	13,5
Octyl tertiaire	13,5
Dodecyl tertiaire	13,8

Les 3 derniers résultats n'ont qu'une valeur indicative et demanderaient à être précisés par une autre méthode. Pour les autres, l'amplitude maximum de la variation est de 0,2.

2) - Evaluation des fonctions acidité.

Si nous comparons la formule de définition de la fonction acidité (I, 20) et la formule que nous avons utilisée pour déterminer le pH colorimétriquement (II, 15), nous voyons qu'elles diffèrent uniquement par la valeur attribuée à pK_{In} .

La signification de la fonction acidité est donc la valeur qu'aurait une acidité si elle était mesurée dans un milieu purement aqueux.

Dans ces conditions, il est intéressant de calculer cette fonction, d'une façon approchée toutefois, pour le thiophénol dont on trouve dans la littérature, diverses valeurs de pK. Pour cela, nous évaluerons le pK du bleu de bromothymol en milieu hydroalcoolique à 80° GL, en supposant que

$$\text{lorsque } [In^-] = [InH]$$

la densité optique lue d_0 est égale à $\frac{1}{2}d_{\max}$.

Ceci revient à négliger pour cet indicateur l'erreur commise par l'interférence d'une coloration sur l'autre. Dans ces conditions, le pH correspondant à d_0 est égal à $pK_{C_2H_5OH, 80^\circ}$ que l'on trouve égal à 9,0.

On voit donc que pour cet indicateur

$$pK_{C_2H_5OH, 80^\circ} - pK_{H_2O} = 2,0$$

et par suite, le pK_H du thiophénol qui serait, selon l'hypothèse de HAMMETT, son pK_{H_2O} serait $pK_H = 6,3$.

3) - Comparaisons avec les résultats antérieurs.

SCHWARZENBACH (15a) indique pour le thiophénol en solution dans l'alcool à 80°, un potentiel acidité de -0,520, ce qui correspond à un pK de 8,8. Nous avons dit que cet auteur avait tenu compte des activités et qu'il avait appliqué la formule de DEBYE simplifiée qui s'exprime, pour l'alcool à 80°, par :

$$- \log f = 1,96 \sqrt{c} \quad (I, 27)$$

c étant la force ionique.

En confondant, pour les molécules non dissociées, activités et concentrations, on trouve :

$$pK_a = pK - \log f \quad (II, 22)$$

pK étant la constante que nous avons déterminée et pK_a la constante selon SCHWARZENBACH. Pour le thiophénol dans le cas de notre expérience, en prenant la force ionique moyenne $c = 0,0225$, on trouve $-\log f = 0,3$ et par suite, $pK_a = 8,6$ ce qui n'est pas en mauvais accord avec la valeur 8,8 trouvée par SCHWARZENBACH.

Nous avons rassemblé dans le Tableau X les résultats obtenus par YABROFF (16) et par FLETCHER (17) (cf. page 30) ainsi que la différence ΔpK entre leurs chiffres et les nôtres. Signalons d'autre part, que FLETCHER (17) a trouvé, pour le phénol et le p.méthoxyphénol, une même différence de pK de 0,8 entre les deux milieux aqueux et alcool butylique tert. à 23 %.

De cette double comparaison nous pouvons donc conclure que :

a) Compte tenu de la différence de milieu, nos mesures sont dans l'ensemble en bon accord avec celles des auteurs cités, et on pourrait adopter un chiffre moyen de 1,6 pour la différence de pK des mercaptans en solution dans les deux milieux, H_2O et alcool éthylique à 80° GL.

T A B L E A U X.

Mercaptan étudié	Résultats de YABROFF(16)		Résultats de FLETCHER(17)	
	pK	Δ pK	pK	Δ pK
Thiophénol			7,47	0,8
Ethyl mercaptan	10,60	1,40		
n-propyl mercaptan	10,65			
n-butyl mercaptan	10,65	1,75	11,51	0,9
Tertiaire butyl	11,05	1,65		
n-amyl	10,70			
Tertiaire amyl	11,20			
n-heptyl	10,75			
n-octyl			11,72	

Cette valeur est sensiblement différente de celle de 2,0 trouvée pour les indicateurs colorés servant à l'évaluation des fonctions acidités. Pour notre part, nous trouvons cette dernière notion assez discutable et préférons exprimer les acidités par un chiffre valable dans un milieu donné.

b) Il ressort également des résultats du tableau X, que les mercaptans normaux, même lourds comme l'octyl, sont plus acides que le butyl tertiaire.

C H A P I T R E I I I .

-----ooOoo-----

LES CONDUCTIBILITES DES SOLUTIONS DE MERCAPTIDES DE SODIUM.

A. - PARTIE THEORIQUE.

1) - Rappel des généralités.

Quand on met un électrolyte en solution dans l'eau ou dans un solvant ionisant, on admet que l'augmentation de la conductibilité est due aux ions chargés qui transportent le courant, et qu'elle est proportionnelle au nombre et aux vitesses de ces ions. On définit alors la conductibilité équivalente comme étant la conductibilité spécifique multipliée par le volume contenant un équivalent-gramme. On constate que cette conductibilité équivalente augmente en général avec la dilution, ce qu'on peut attribuer à plusieurs phénomènes :

- 1) la dissociation plus grande de l'électrolyte,
- 2) l'augmentation de la vitesse des ions,
- 3) la diminution des interactions ioniques, l'indépendance complète n'étant cependant obtenue qu'à dilution infinie.

Ainsi donc, à dilution infinie, la conductibilité équivalente représente un phénomène ionique, c'est-à-dire qu'elle ne dépend plus que des vitesses des ions, et on peut alors écrire :

$$\Lambda_{\infty} = k (u + v) \quad (\text{III, 1})$$

Λ_{∞} = conductibilité équivalente à dilution infinie,

k = constante,

u et v = les vitesses de l'anion et du cation.

Les expressions $\Lambda_a = k u$ (III, 2) $\Lambda_c = k v$ (III, 3)

définissent les mobilités ou conductibilités ioniques qui sont donc proportionnelles aux vitesses des ions.

2) - Relation entre la conductibilité, le degré d'hydrolyse et la constante d'acidité.

Un sel d'acide faible et de base forte tel que Na R S est hydrolysé en milieu aqueux selon l'équation :



Cette réaction d'hydrolyse est régie par une constante d'hydrolyse K_h :

$$K_h = \frac{a_{\text{RSH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{RS}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{III}, 4)$$

Dans notre étude précédente sur les constantes d'acidité :

a) Nous avons trouvé que l'ionisation propre du milieu hydroalcoolique pouvait se représenter par l'équation :

$$K'_e = a_{\text{H}^+} \times a_{\text{OH}^-} \quad (\text{I}, 31)$$

Expérimentalement nous avons trouvé une quantité approximativement constante dont la définition était :

$$K_e = a_{\text{H}^+} \times [\text{OH}^-] \quad (\text{I}, 32)$$

b) Etant données les très faibles concentrations des mercaptides au cours de l'étude des conductibilités, on peut considérer que $a_{\text{H}_2\text{O}}$ est constant. On voit alors qu'en posant :

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K'_e}{a_{\text{H}^+}} \quad (\text{I}, 31)$$

et en faisant passer dans (III, 4) toutes les constantes du même côté, on retrouve la constante d'activité :

$$K_a = \frac{a_{\text{RS}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{RSH}}} \quad (\text{II}, 2).$$

En fait, nous avons défini une constante d'acidité :

$$K = \frac{[\text{RS}^-] a_{\text{H}^+}}{[\text{RSH}]} = K_a \times \frac{f_{\text{RSH}}}{f_{\text{RS}^-}} \quad (\text{II}, 3)$$

Etant donnée notre définition de K'_e nous aurons donc :

$$K = K_e \frac{[RS^-]}{[RSH][OH^-]} \quad (\text{III, 5})$$

Or, la condition d'électroneutralité de la solution s'écrit :

$$[RS^-] + [OH^-] = [Na^+] + [H^+] \quad (\text{III, 6})$$

et en posant $m = [Na^+]$ (III, 7), $n = [RS^-] + [RSH]$ (III, 8)

le degré d'hydrolyse du sel sera :

$$x = \frac{[RSH]}{n} \quad (\text{III, 9})$$

ce qui permet de relier le degré d'hydrolyse à la constante d'acidité du mercaptan et au produit ionique du milieu considéré par l'équation :

$$m = \frac{K_e}{K} \frac{1-x}{x} + n(1-x) - \frac{Kx}{1-x} \quad (\text{III, 10})$$

1er cas : $m = n$

Ceci correspond à un mercaptide de sodium mis en solution. L'équation (VII) s'écrit alors :

$$m = \frac{K_e}{K} \frac{(1-x)}{x^2} - \frac{K}{1-x} \quad (\text{III, 11})$$

On voit alors, en prenant $K_e = 10^{-15}$, que (Fig. 10, page 49):

pour $K = 10^{-12}$, le terme $\frac{K}{1-x}$ est négligeable vis-à-vis de $\frac{K_e}{K} \frac{(1-x)}{x^2}$ et le degré d'hydrolyse x est élevé pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} . C'est ce qui a lieu pour les mercaptides des butyl mercaptans normal et tertiaire.

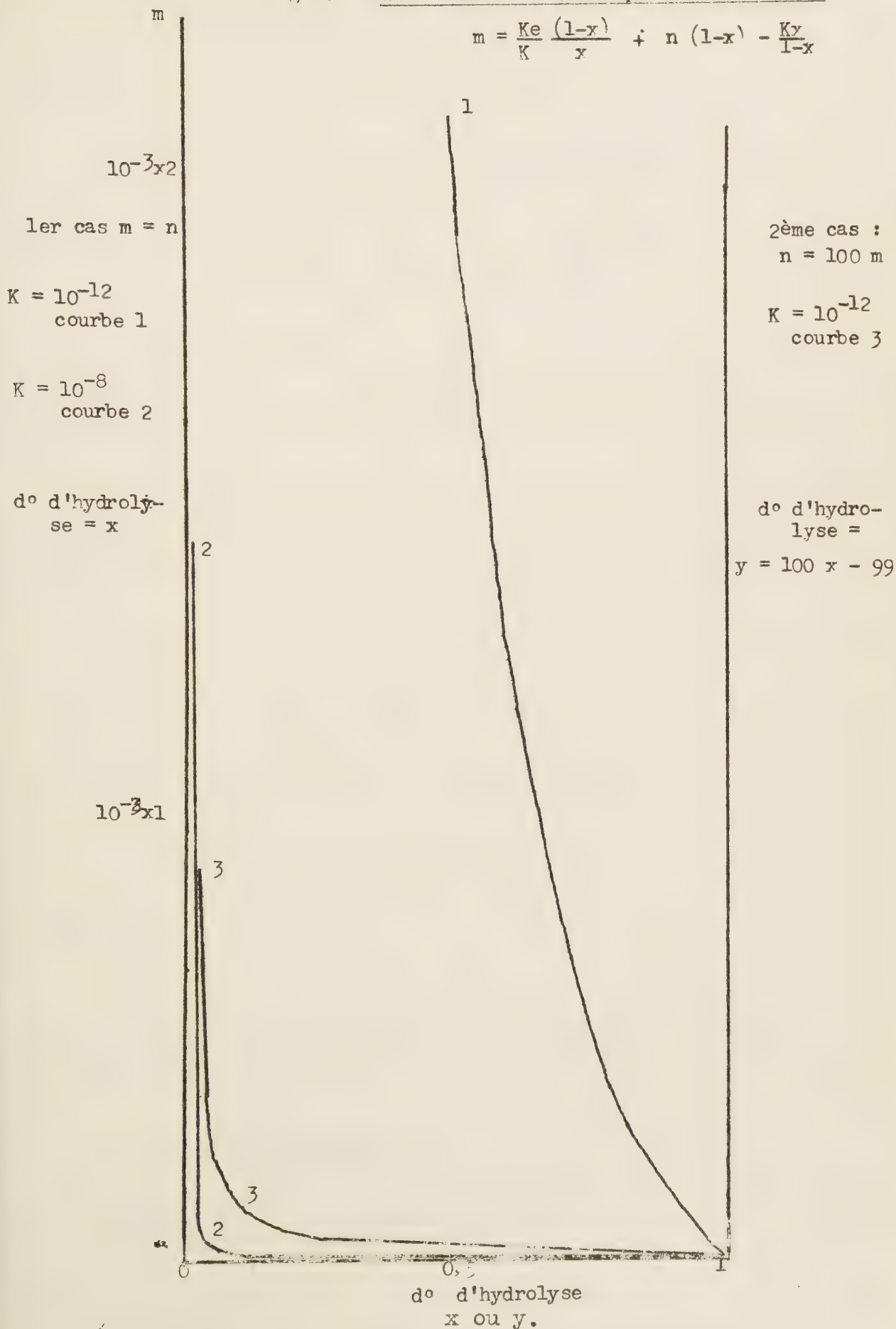
pour $K = 10^{-8}$, ordre de grandeur de la constante d'acidité du thiophénol, le terme $\frac{K}{1-x}$ est encore négligeable par rapport à $\frac{K_e}{K} \frac{(1-x)}{x^2}$ pour les concentrations de l'ordre de 10^{-3} , ce qui correspond à $x = 10^{-2}$, c'est-à-dire que l'hydrolyse est très faible.

2ème cas : $n = 100 m$.

Ceci correspond à un mercaptide de sodium en solution en présence d'un excès de mercaptan libre égal à 99 fois sa

Fig 10 - Représentation graphique de la Fonction

$$m = \frac{Ke}{K} \frac{(1-x)}{x} + n(1-x) - \frac{Ky}{1-x}$$



concentration. L'équation (VII) devient alors :

$$m = \frac{K_e}{K} \frac{1-x}{x (100 x - 99)} - \frac{K_x}{(1-x) (100 x - 99)} \quad (\text{III, 12}).$$

Dans ce cas, le degré d'hydrolyse du sel est égal à

$$y = \frac{[\text{RSH}] - 99 m}{m} = 100 x - 99 \quad (\text{III, 13}).$$

Pour $K = 10^{-12}$, le terme $\frac{K_x}{(1-x)(100 x - 99)}$ est négligeable devant le premier terme et l'hydrolyse devient dans ce cas aussi faible qu'elle l'était dans le précédent pour $K = 10^{-8}$ (Fig. 10, page 49).

Si alors, à une dilution donnée, on fait une mesure de la conductibilité équivalente Λ du sel hydrolysé, celle-ci est la somme de la conductibilité Λ_v due au sel non hydrolysé et de la conductibilité Λ_{NaOH} due à la soude, et on peut écrire : (I4)

$$\Lambda = (1-x) \Lambda_v + x \Lambda_{\text{NaOH}} \quad (\text{III, 14})$$

d'où

$$x = \frac{\Lambda - \Lambda_v}{\Lambda_{\text{NaOH}} - \Lambda_v} \quad (\text{III, 15}).$$

Ces notions sont valables quel que soit le solvant.

B. - PARTIE EXPERIMENTALE.

1) - Appareillage.

a) Cellule.

Nous disposons d'une cellule ouverte "type hydrologie" servant à mesurer industriellement la teneur en sel de l'eau. Cette cellule en bakélite avait des électrodes amovibles en cuivre chromé.

b) Montage électrique.

L'alimentation en courant à 400 périodes se faisait par un petit alternateur. Le courant ainsi produit était donc sinusoïdal et non simplement vibré.

La mesure de conductibilité se faisait grâce à un pont de WHEASTONE "Chauvin et Arnoux", type "Pont compact".

Pour augmenter la précision du montage nous avons remplacé l'écouteur de téléphone ordinairement employé pour repérer l'équilibre du pont, par un oscillographe cathodique. L'observation du minimum de dimensions d'une figure était plus facile que celle du minimum d'intensité d'un son. La reproductibilité de la mesure conductométrique était ainsi de 2 %.

2) - Réactifs.

a) Eau.

Nous n'avons pas utilisé de l'eau de conductibilité mais de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri du CO_2 par une garde de chaux sodée. L'eau ainsi préparée avait une conductibilité spécifique de $2,5 \cdot 10^{-6}$ mhos. Nous n'avons pas utilisé de l'eau bidistillée car nous lui avons trouvé une conductibilité de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$, imputable vraisemblablement à une légère dissolution du verre Pyrex des appareils de distillation.

b) Alcool à 80° G.L.

Comme précédemment, 1 litre d'alcool à 96,5° était dilué par 232,5 cm³ de l'eau mentionnée ci-dessus. Les solutions aqueuses et alcooliques de soude étaient préparées à partir du sodium comme dans les études antérieures.

Les mercaptans tertiaires dont nous disposions en quantités suffisantes avaient été redistillés.

Nous avons utilisé du KCl R.P. séché à l'étuve et du NaCH_3CO_2 R.P. séché au dessiccateur.

3) - Mode opératoire.

a) Opération d'une mesure.

Une solution N/10 de mercaptide de sodium était préparée en dissolvant du mercaptan dans une solution de soude N/10, jusqu'à l'obtention d'une concentration équimoléculaire soude-mercaptan, ce dernier étant dosé potentiométriquement par AgNO_3 . Cette solution-mère servait à préparer les solutions diluées, en introduisant à la burette la quantité voulue dans un ballon jaugé de 100 cm³.

Dans le cas des expériences faites en opérant avec un grand excès de mercaptan, on en préparait d'abord une solution alcoolique 0,1 N et on ajoutait à la burette, de la soude N/10. C'est le titre final de la soude qui était pris comme titre du mercaptide.

Le diluant, eau ou alcool, était conservé dans un thermostat à 27°. La cellule était placée pendant la durée de la mesure, dans une cage de verre contenant de la chaux sodée, mais non thermostatisée. La température de la solution à mesurer était prise avec un thermomètre au 1/10 avant et après la mesure. La température moyenne ainsi déterminée était voisine de 25°. On faisait alors une correction de température en appliquant la loi de variation suivante :

$$\Lambda_{\theta} = \Lambda_{25} [1 + C (\theta - 25)] \quad (\text{III, 16})$$

comme θ est voisin de 25° et que C est petit, on peut écrire :

$$\Lambda_{25} = \Lambda_{\theta} [1 - C (\theta - 25)] \quad (\text{III, 17})$$

Le coefficient de température C a été pris égal à 0,018 pour la soude, et 0,020 pour les autres composés étudiés(19).

b) Nettoyage de la cellule.

Entre chaque mesure, la cellule était rincée à l'eau distillée, à l'alcool et séchée. MORGAN & LAMBERT (20) signalent qu'il convient, quand on travaille en milieu non aqueux, de nettoyer les électrodes par séjour de plusieurs heures dans le mélange sulfochromique en maintenant les électrodes court-circuitées.

Ces précautions sont valables pour les électrodes de platine et des mesures de haute précision. Nous ne les avons pas observées en raison de la plus grande fragilité des électrodes utilisées.

c) Etalonnage.

Grâce à une solution de KCl de résistivité connue, on déterminait le coefficient de cuve, c'est-à-dire le rapport ρ/r de la résistivité ρ à la résistance observée r . Le coefficient ainsi déterminé était alors utilisé pour toutes les autres mesures.

La solution de KCl utilisée était à 0,5 g/l et de conductibilité équivalente égale à 142 mhos.

C. - RESULTATS.

1) - Milieu aqueux.

Les chiffres indiqués pour les deux butylmercaptides tertiaire et normal sont la moyenne de plusieurs essais à 6 mhos près.

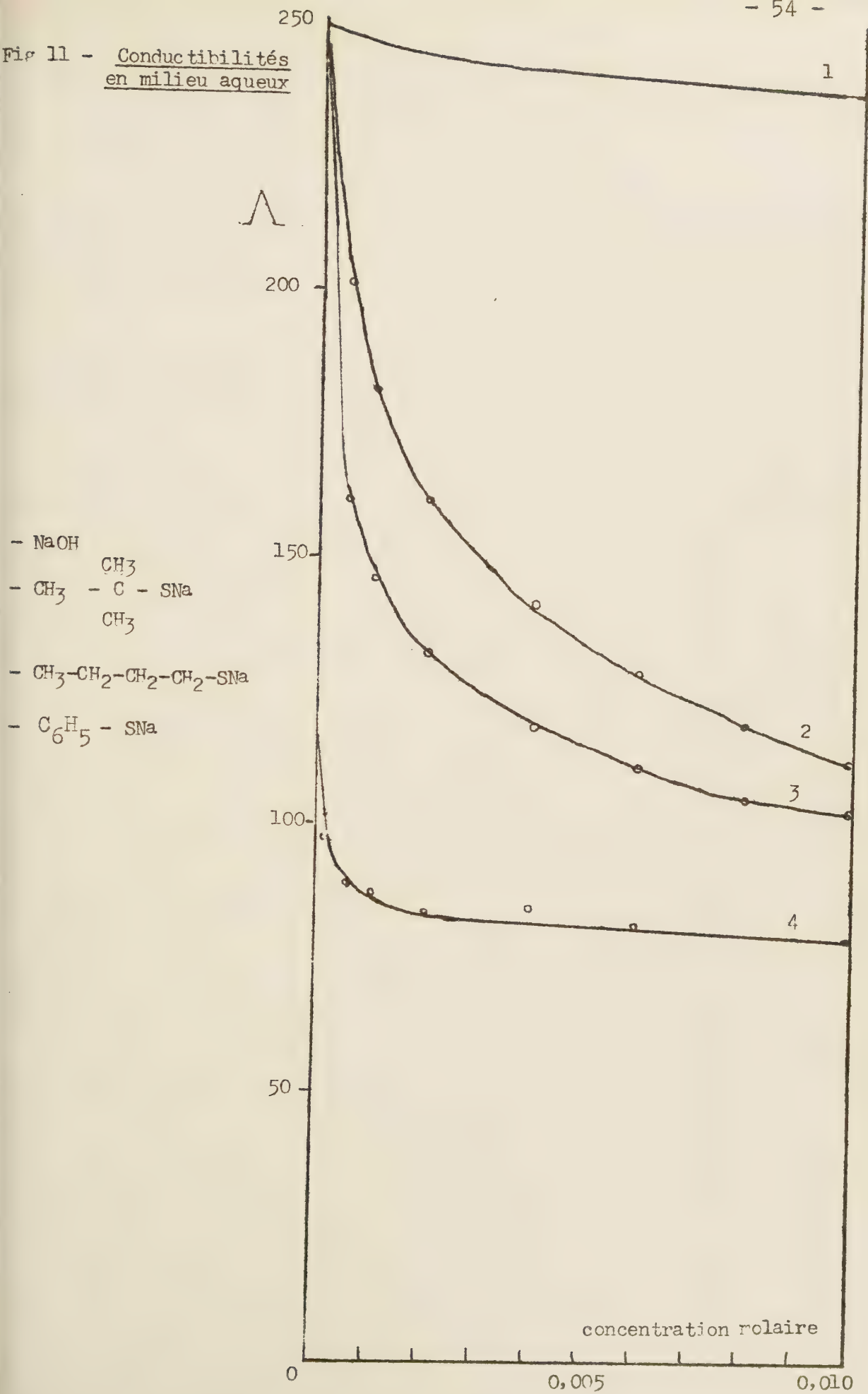
Les résultats sont groupés dans le tableau XI.

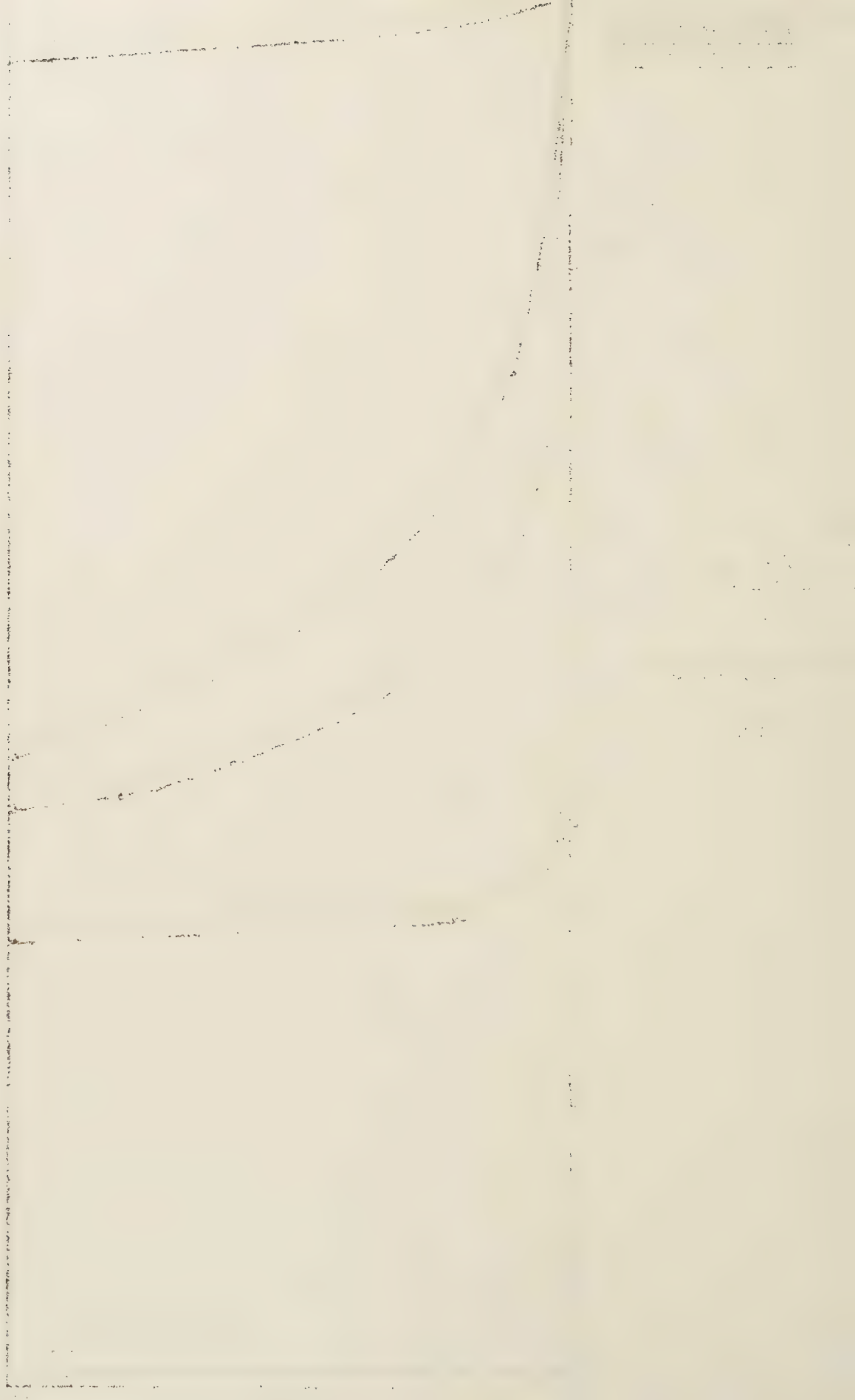
T A B L E A U XI.

Mercaptide étudié R S Na	$[RSNa] \times 10^3$	Λ à 25° en mhos.
Tertiaire butyl	10	112
	8	119
	6	128
$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{SNa}$	4	141
	2	160
	1	181
	0,5	201
Normal butyl	10	103
	8	105
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SNa}$	6	110,5
	4	118
	2	132
	1	146
	0,5	160
Thiophénol	10	79
	6	81
 - S Na	4	84
	2	83
	1	87
	0,6	89
	0,2	97
	0,1	106

Les résultats obtenus en milieu aqueux sont représentés sur la figure 11, page 54.

Fig 11 - Conductibilités
en milieu aqueux





- Milieu hydro-alcoolique. (Fig. I2, page 56).

Dans les expériences faites en milieu hydroalcoolique on a conservé le même coefficient de cuve, déterminé par KCl à 0,5 g/l milieu aqueux.

Nous avons pu dans ce cas faire des mesures de conductibilité en opérant en présence d'un grand excès de mercaptan, ce qui était impossible en milieu aqueux à cause de la faible solubilité du mercaptan dans l'eau. Dans ce cas on suppose que la présence du mercaptan libre non dissocié ne change pas la conductibilité du milieu.

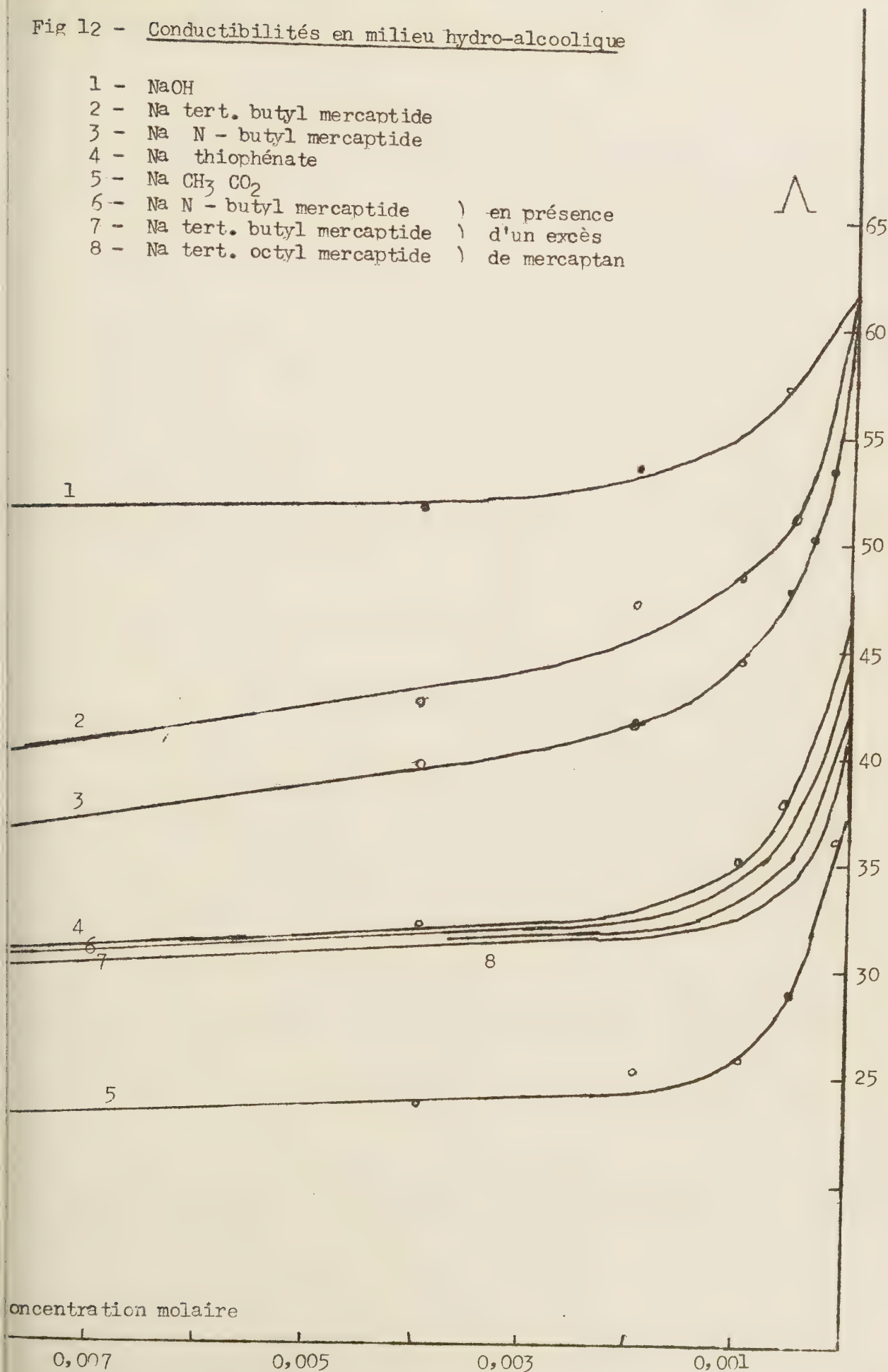
Dans le tableau XII sont groupés les résultats obtenus en excès de mercaptan libre et, dans le tableau XIII, les résultats en présence d'un excès de mercaptan.

T A B L E A U XII.

Na R S	$[NaRS] \times 10^3$	Λ à 25° en mhos.
Na OH	10	50,5
	4	51,5
	2	53,5
	1	55
	0,6	57
	0,2	60
NaCH ₃ CO ₂	10	22,1
	4	23,5
	2	25,2
	1	25,8
	0,5	29,3
	0,2	35,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NaS} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	37,3
	4	42,0
	2	46,8
	1	48,4
	0,6	50,6
	0,4	52,5
NaS - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	10	34,2
	4	39,2
	2	39,2
	1	44,5
	0,6	47,8
	0,4	49,8
NaS - C ₆ H ₅	10	29,8
	4	32,1
	2	32,6
	1	35
	0,6	38,2
	0,4	40,5
	0,2	43,6

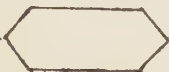
Fig 12 - Conductibilités en milieu hydro-alcoolique

- 1 - NaOH
- 2 - Na tert. butyl mercaptide
- 3 - Na N - butyl mercaptide
- 4 - Na thiophénate
- 5 - Na $\text{CH}_3 \text{CO}_2$
- 6 - Na N - butyl mercaptide) en présence
- 7 - Na tert. butyl mercaptide) d'un excès
- 8 - Na tert. octyl mercaptide) de mercaptan



concentration molaire

T A B L E A U X I I I .

Na R S	[NaRS] $\times 10^3$	Λ à 25°
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NaS} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,6	32,8
	0,4	35
	0,2	37,8
NaS - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	4,0	31,7
	0,6	36,4
	0,2	41,2
Na S - 	0,6	38,2
	0,2	43,6
Tert. octyl mercaptide de sodium	4,0	31,4
	0,4	36,7
	0,2	38,3

D. - INTERPRETATION DES RESULTATS.1) - Milieu aqueux.

a) Les mercaptides des mercaptans très faiblement acides tels que le butyl normal et tertiaire sont fortement hydrolysés et, à dilution infinie, tendent vers : soude + mercaptan non dissocié. Comme il fallait s'y attendre, d'après les résultats de l'étude précédente sur les constantes d'acidité, le tertiaire butyl est plus hydrolysé que le normal butyl, d'où la plus grande conductibilité de ses solutions;

b) Le thiophénol est suffisamment acide pour que l'hydrolyse du thiophénate soit très faible et puisse être négligée dans les mesures de conductibilité. D'après ces mesures, l'extrapolation pour la dilution infinie semble assez délicate.

Si toutefois on adopte le chiffre d'extrapolation

$$\Lambda_{\text{Na C}_6\text{H}_5\text{S}} = 116$$

cela donne la mobilité de l'ion $\Lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-} = 66$ mhos.

2) - Milieu hydroalcoolique.

a) Les solutions sont nettement moins conductrices qu'en milieu aqueux. Remarquons à ce sujet que, par comparaison avec les autres sels, les solutions de soude sont relativement moins conductrices en milieu hydroalcoolique qu'en milieu aqueux;

b) Comme en milieu aqueux, les solutions de mercaptide de sodium tendent vers l'hydrolyse complète à dilution infinie. Mais il a été possible cette fois, en opérant en présence d'un excès de RSH, d'obtenir des mercaptides suffisamment peu hydrolysés pour que la conductibilité de la solution soit attribuée à NaRS et non pas à NaOH;

c) Les courbes de conductibilité (Fig. I2, page 56) obtenues pour les différents mercaptides et l'acétate de sodium se prêtent à l'extrapolation plus facilement qu'en milieu aqueux. Les résultats sont groupés dans le tableau XIV.

T A B L E A U X I V .

Composé étudié	Λ_{∞}
Na OH	62
Na C ₆ H ₅ S	47
NaCH ₃ (CH ₂) ₃ S	44,5
Na Tert. octyl mercaptide	42,5
Na(CH ₃) ₃ C S	41,5
Na CH ₃ CO ₂	37,5

Par ordre de conductibilité décroissante, la classification des mercaptides s'établit donc ainsi :

Aromatique, aliphatique normal, aliphatique tertiaire.

Toutefois, les différences sont faibles et il est difficile d'attribuer une valeur significative aux positions relatives de l'octyl tertiaire et du butyl tertiaire.

3) - Calcul du degré d'hydrolyse des mercaptides hydrolysables.

Nous appliquons la formule établie plus haut :

$$x = \frac{\Lambda - \Lambda_v}{\Lambda_{\text{NaOH}} - \Lambda_v} \quad (\text{III, 15})$$

où Λ , Λ_v , Λ_{NaOH} sont les valeurs de conductibilités équivalentes du sel hydrolysé, du sel non hydrolysé et de la soude à la concentration m où l'on veut déterminer le degré d'hydrolyse. On a ainsi calculé les degrés d'hydrolyse des butyl tertiaire et normal mercaptides de sodium à quelques concentrations (Tableau XV).

T A B L E A U XV.

Na R S	$[NaRS] \times 10^3$	Λ_{NaOH}	Λ	Λ_v	x
$NaCH_3(CH_2)_3S$	10	50,5	34	28	0,27
	4	51,5	39	31,5	0,38
	2	53	41,5	32	0,45
	1	55	44,5	34,5	0,49
	0,5	58	48	37,5	0,51
$Na(CH_3)_3CS$	10	50,5	37,5	27,5	0,44
	4	51,5	43	31	0,59
	2	53	45,5	31,5	0,65
	1	55	48,5	32	0,72
	0,5	58	51,5	34	0,73

4) - Calcul des constantes d'acidité.

Connaissant les degrés d'hydrolyse des mercaptides on peut en déduire les constantes d'acidité des mercaptans selon l'équation :

$$K = \frac{K_e (1-x)}{x^2 m} \quad (III, 18).$$

Nous servant des résultats du chapitre II sur les constantes d'acidité obtenues par les méthodes colorimétrique et potentiométrique, nous prendrons : $p K_e = 15,1$, et nous calculerons

$$p K = p K_e - \log \left(\frac{1-x}{x^2 m} \right) \quad (III, 19).$$

Le tableau XVI reproduit, pour les deux mercaptans considérés, les valeurs du pK obtenu à partir du degré d'hydrolyse, comparativement aux valeurs déterminées par colorimétrie.

où Λ , Λ_v , Λ_{NaOH} sont les valeurs de conductibilités équivalentes du sel hydrolysé, du sel non hydrolysé et de la soude à la concentration m où l'on veut déterminer le degré d'hydrolyse. On a ainsi calculé les degrés d'hydrolyse des butyl tertiaire et normal mercaptides de sodium à quelques concentrations (Tableau XV).

T A B L E A U XV.

Na R S	$\frac{[NaRS]}{x \cdot 10^3}$	Λ_{NaOH}	Λ	Λ_v	x
$NaCH_3(CH_2)_3S$	10	50,5	34	28	0,27
	4	51,5	39	31,5	0,38
	2	53	41,5	32	0,45
	1	55	44,5	34,5	0,49
	0,5	58	48	37,5	0,51
$Na(CH_3)_3CS$	10	50,5	37,5	27,5	0,44
	4	51,5	43	31	0,59
	2	53	45,5	31,5	0,65
	1	55	48,5	32	0,72
	0,5	58	51,5	34	0,73

4) - Calcul des constantes d'acidité.

Connaissant les degrés d'hydrolyse des mercaptides on peut en déduire les constantes d'acidité des mercaptans selon l'équation :

$$K = \frac{K_e (1-x)}{x^2 m} \quad (III, 18).$$

Nous servant des résultats du chapitre II sur les constantes d'acidité obtenues par les méthodes colorimétrique et potentiométrique, nous prendrons : $p K_e = 15,1$, et nous calculerons

$$p K = p K_e - \log \left(\frac{1-x}{x^2 m} \right) \quad (III, 19).$$

Le tableau XVI reproduit, pour les deux mercaptans considérés, les valeurs du pK obtenu à partir du degré d'hydrolyse, comparativement aux valeurs déterminées par colorimétrie.

T A B L E A U X V I .

Mercaptan étudié	m	$\frac{1-x}{x^2_m}$	p K	p K par colo- rimétrie
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \text{ S H}$	10×10^{-3}	$1,00 \times 10^{-3}$	12,10	12,4
	4	1,11	12,05	
	2	1,35	11,97	
	1	2,12	11,70	
$(\text{CH}_3)_3 \text{ C S H}$	10×10^{-3}	$0,290 \times 10^{-3}$	12,64	12,7
	4	0,304	12,62	
	2	0,414	12,48	
	1	0,540	12,37	

La concordance entre les deux séries de mesures n'est pas rigoureuse. Les erreurs expérimentales commises sur chacune d'elles laissaient prévoir un tel résultat. Toutefois, les mesures ayant été faites selon deux techniques très différentes comme la conductométrie et la colorimétrie, il est intéressant de constater un accord satisfaisant d'ordre de grandeur.

C H A P I T R E I V .

-----ooOoo-----

LES MOBILITES DES MERCAPTIDES.

A. - PARTIE THEORIQUE.

1) - Rappel des généralités. Méthode de HITTORF.

Dans l'électrolyse d'une solution ionisée, on peut considérer deux compartiments, l'un voisin de l'anode, l'autre de la cathode, dans lesquels la concentration de l'électrolyte varie sous l'effet du déplacement des ions. En mesurant cette variation de concentration on connaît la quantité d'électricité transportée par chacun des ions. Le rapport de cette quantité à la quantité totale de courant mise en jeu constitue le nombre de transport de l'ion considéré. Les concentrations des anions et des cations étant égales, s'ils sont chacun monovalents, comme cela sera le cas dans cette étude, la variation de la concentration d'un ion sera proportionnelle à sa vitesse. Si nous appelons n_a et n_c les nombres de transport de l'anion et du cation, u et v leurs vitesses, puisque $n_a + n_c = 1$ et que $n_a = k u$ et $n_c = k v$, il en résulte que :

$$n_a = \frac{u}{u + v} \quad (\text{IV, 1})$$

$$n_c = \frac{v}{u + v} \quad (\text{IV, 2})$$

et si nous nous reportons aux définitions des mobilités, nous voyons que :

$$n_a = \frac{\Lambda_a}{\Lambda_{\infty}} \quad (\text{IV, 3})$$

$$n_c = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_{\infty}} \quad (\text{IV, 4})$$

Après avoir déterminé expérimentalement Λ_{∞} , puis n_a et n_c nous pourrions en déduire les mobilités ioniques Λ_a et Λ_c , qui ne dépendent pas, comme les nombres de transport, de la molécule dans laquelle l'ion se trouve engagé, mais sont des constantes spécifiquement ioniques.

)- Conditions particulières à nos expériences.

Dans le cas actuel ayant déterminé en milieu alcoolique 80° GL. les conductibilités moléculaires de quelques sels de sodium, nous allons chercher les nombres de transport de l'ion Na^+ pour certains de ses sels, de façon à obtenir sa mobilité dans ce milieu. Ceci nous permettra, par différence, d'obtenir les mobilités des anions qui lui sont associés, et notamment, celles des ions mercaptides qui nous intéressent.

Nous avons effectué ces mesures avec des électrodes de platine et nos mesures de déplacements ioniques reposent sur les réactions élémentaires suivantes :



Voyons comment nous allons appliquer ces réactions dans les trois cas étudiés.

a) Soude aqueuse.

Dans cet essai que nous prenons comme référence, on voit que si l'ion Na^+ ne se déplaçait pas on trouverait à l'anode et à la cathode la concentration initiale. L'ion Na^+ se déplaçant, le gain cathodique de concentration en soude est égal à la perte anodique et mesure le déplacement de l'ion Na^+ .

b) Soude alcoolique.

La réaction anodique se complique de réactions secondaires d'oxydation de l'alcool en CH_3CHO et HCH_2CO_2 . Ce dernier vient accroître la perte anodique en neutralisant une partie de la soude. Seule l'augmentation de concentration cathodique mesure le déplacement de l'ion Na^+ .

c) Acétate de sodium.

Dans ce cas il faut remarquer que c'est encore NaOH qui se forme autour de la cathode. Si on ne prend aucune précaution, il va donc se former cathodiquement des ions OH^- qui vont participer au transport du courant conjointement avec les ions Na^+ et CH_3CO_2^- . Mais si on opère en présence d'un excès de HCH_2CO_2 , ce dernier étant peu dissocié, ne participera pas au transport du courant ; par contre, il neutralisera au fur et à mesure la soude naissante et reformera NaCH_2CO_2 . On pourra mesurer ainsi le nombre de transport de l'ion Na^+ en présence de l'ion CH_3CO_2^- seulement. Il faut alors considérer que les ions Na^+ entrés dans le

compartiment cathodique ont servi à former NaCH_3CO_2 et non NaOH ; et ce sera donc l'augmentation de concentration de ce sel qui mesurera le déplacement de l'ion Na^+ .

Finalement, dans le compartiment cathodique :

1) la diminution de HCH_3CO_2 mesurera la quantité totale de soude formée, soit donc la quantité totale d'électricité ayant traversé la cellule;

2) l'augmentation de NaCH_3CO_2 mesurera le déplacement de l'ion Na^+ .

Signalons enfin que les nombres de transport varient avec la concentration. Mais cette variation est faible quand la concentration est inférieure à 0,05 N, même en milieu hydroalcoolique (2I). Aussi, nous avons fait la plupart de nos expériences à cette concentration.

B. - PARTIE EXPERIMENTALE.

1) - Appareillage.

a) Cellule (Fig. I3, page 64).

Beaucoup de cellules pour mesurer le nombre de transport selon la méthode de HITTOFF ont été décrites dans la littérature. La difficulté expérimentale consiste à bien séparer les deux compartiments anodique et cathodique sans qu'il y ait mélange ou diffusion. Aussi, certains auteurs intercalent entre les deux autres, un compartiment médian où l'on peut vérifier que la concentration n'a pas varié.

Comme nous devons opérer avec des solutions peu conductrices nous avons réduit le plus possible les dimensions de la cellule, et au contraire, augmenté celles des électrodes. Aussi la cellule que nous avons utilisée comporte-t-elle deux compartiments seulement, d'une contenance de 50 cm³ et des électrodes de platine de 1 cm². Ces électrodes étaient portées par une tête rodée contenant également un tube capillaire pour recueillir éventuellement les gaz dégagés, et une arrivée de gaz munie d'un robinet, pour travailler sous l'atmosphère gazeuse voulue. La forme donnée à la cellule permettait de l'immerger dans un thermostat à eau, réglé à 0,5° près.

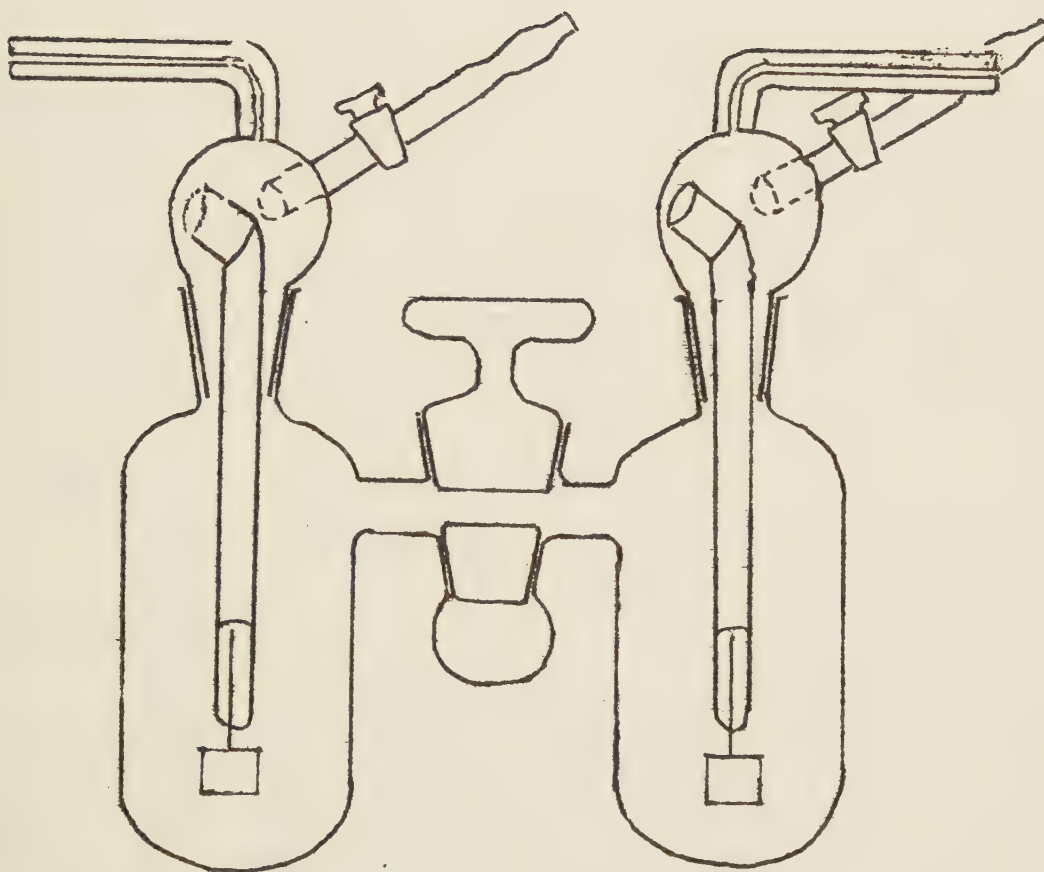


fig 13

Cellule pour mesure des nombres de transport

b) Source de courant.

A cause de la faible conductibilité des solutions hydroalcooliques, il nous fallut opérer avec une source de courant continu de tension élevée, ne débitant qu'une faible intensité (0,043 A au maximum). Nous avons utilisé un petit redresseur à cuivre, branché sur le courant alternatif du secteur, et qui fournissait ainsi un courant pulsé d'environ 40 volts.

c) Coulomètre.

Nous avons utilisé un voltamètre à cuivre composé par 2 lames de cuivre plongeant dans une solution de $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{alcool}$ (I4). On recommande souvent l'emploi de deux anodes, une de chaque côté de la cathode qui est seule pesée. Toutefois, les quantités d'électricité ainsi trouvées étaient en général un peu faibles, comparées avec celles d'un voltamètre à gaz. En employant une seule anode, pesée également, on constate que la dissolution anodique est également plus importante que le dépôt cathodique, cette différence étant d'environ 5 mg. Aussi, nous avons pris la moyenne des deux mesures.

d) - Réactifs.

Voir étude sur les conductibilités (Chap. III, p. 51).

e) - Mode opératoire.

Chaque compartiment de la cellule était rempli de 50 cm³ de solution, le robinet central étant fermé. Puis la cellule était portée au thermostat à 25° et on attendait au moins 30 minutes avant de faire débiter l'électrolyse, en ouvrant le robinet central. Le dernier étant fermé après une durée d'électrolyse d'environ 3 heures, et les compartiments anodique et cathodique étaient analysés. Les techniques d'analyse différaient selon l'expérience réalisée.

a) Dosage de la soude.

Par un acide chlorhydrique ou sulfurique titré en présence d'un mélange d'indicateurs colorés : rouge de méthyle + vert de bromocrésol .

b) Dosage de HCH_3CO_2 .

Par NaOH dépourvu de carbonate et en présence de phénol-taléine.

c) Dosage de NaCH_3CO_2 .

10 cm³ de solution alcoolique à 80° GL. à doser étaient dilués par 100 cm³ d'alcool absolu. Dans ce milieu, NaCH_3CO_2 se comporte comme une base assez forte pour être dosable par un²acide fort. Indicateur : bleu de bromophénol.

L'étalonnage de l'acide se faisait exactement dans les mêmes conditions que le dosage en prenant comme référence une solution N/20 alcoolique de NaCH_3CO_2 .

L'indicateur passe du bleu au jaune d'une façon assez progressive, mais on arrivait à avoir une excellente concordance par une teinte de référence. Les résultats ainsi trouvés coïncidaient avec ceux obtenus par potentiométrie avec une électrode de verre.

Tous les dosages ont été faits à la burette de 5 cm³ graduée au 1/50.

d) - Calculs et Notations.

Désignons, suivant les notations habituelles, par p_a la perte anodique en ions Na^+ que nous pouvons mesurer, comme nous l'avons vu plus haut, par l'augmentation de la concentration en soude ou en acétate de sodium dans le compartiment cathodique. Si p_a est exprimé en cm³ de soude ou d'acétate N/10, le nombre de molécules correspondantes est $p_a \cdot 10^{-4}$ et, par conséquent, la quantité d'électricité transportée par un ion Na^+ sera :

$$96.500 \quad p_a \cdot 10^{-4} = 9,65 p_a \text{ coulombs.}$$

D'autre part, si P est la variation de poids en mg des électrodes du voltanètre à cuivre, la quantité totale d'électricité ayant traversé la cellule sera :

$$q = \frac{P}{0,325} \quad \text{coulombs} \quad (\text{IV}, 5)$$

le nombre de transport n_{Na} sera :

$$n_{\text{Na}} = 9,65 p_a \quad \frac{0,325}{P} = 3,12 \quad \frac{P_a}{P} \quad (\text{IV}, 6)$$

est calculé en faisant le dosage sur 5 ou 10 cm³ de solution cathodique et en prenant le volume du compartiment cathodique égal à 50 cm³.

Nous appellerons p_c la perte en HCH_3CO_2 . Théorique-
ment $3,12 \frac{p_c}{P}$ devrait être égal à 1.

C. - RESULTATS.

1) - Evaluation de la diffusion.

En mettant dans chacun des compartiments des solutions de concentration différente, et en opérant dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, sans cependant effectuer l'électrolyse, nous avons déterminé l'influence de la diffusion possible. Nous avons trouvé alors que la diffusion affecterait la valeur de $\frac{p_c}{P}$ de 0,05 au plus, ce qui est de l'ordre de grandeur des erreurs de dosage. Aussi, nous n'avons pas introduit de correction pour tenir compte de la diffusion.

2) - Résultats des mesures des nombres de transport et mobilités.

Ils sont groupés dans le tableau XVII, les notations étant celles indiquées ci-dessus.

T A B L E A U XVII.

Electrolyte étudié et conditions opératoires		q cou- lombs	P_a	n_{Na} 3,12	$\frac{p_a}{P}$	$\frac{n_{\text{Na}}}{n_{\text{Na}} \times \infty}$
I - Milieu aqueux						
NaOH	0,1 N	145	2,90	0,193		
NaOH	0,05 N	284	6,40	0,200		
II - Milieu hydroalcoolique.						
NaOH	0,1 N	84	2,85	0,330		20,3
NaOH	0,05 N	47	1,60	0,330		20,5
NaOH	0,05 N	67	2,15	0,312		19,4
NaOH	0,05 N	70	2,40	0,332		20,6
NaOH	0,05 N	98	3,40	0,348		21,6
	n_{Na} moyenne			0,33		
NaCH_3CO_2	0,05 N	40	2,25	0,520		19,4
NaCH_3CO_2	0,05 N	47	2,60	0,550		20,2
	n_{Na} moyenne			0,54		
	n_{Na} moyenne					20,3

A ces résultats joignons ceux obtenus par dosage de l'acide acétique.

T A B L E A U X V I I I .

q_{coulombs}	p_c	$3,12 \frac{p_c}{P}$
40	4,40	1,05
47	4,65	0,97

Dans l'étude de la soude aqueuse que nous avons pris comme référence, nous trouvons :

$$n_{\text{Na}} \quad 0,197 \quad \text{au lieu de} \quad 0,201.$$

Pour tenir compte des erreurs expérimentales nous exprimons la mobilité de l'ion Na^+ en milieu hydroalcoolique par un chiffre rond, soit donc :

$$\Lambda_{\text{Na}} = 20 \text{ mhos.}$$

En utilisant alors les valeurs de la conductibilité équivalente limite des diverses solutions de mercaptides de sodium en milieu hydroalcoolique (Tableau XIV du chapitre III) nous obtenons les mobilités suivantes pour les anions :

T A B L E A U X I X .

Ion	Mobilités Λ mhos
Na^+	20
OH^-	42
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ S}^-$	27
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{S}^-$	24,5
$(\text{CH}_3)_3 \text{C S}^-$	21,5
Tert. octyl mercaptide	22,5
$\text{CH}_3 \text{ CO}_2^-$	17,5

- Remarques.

a) En milieu aqueux, les ions H^+ et OH^- ont des vitesses beaucoup plus grandes que les autres ions. Ceci s'explique en disant qu'il y a non seulement déplacement réel des ions, mais aussi la plus conductibilité du type GROTHUS, c'est-à-dire qu'un ion OH^- par exemple, provoque la dissociation d'une molécule d'eau ce qui produit un nouvel ion OH^- et ainsi de suite.

En milieu hydroalcoolique, les molécules d'eau sont plus espacées et ce phénomène est vraisemblablement bien atténué. Aussi, l'ion OH^- est-il relativement beaucoup moins conducteur dans ce milieu que dans l'eau.

Il semble, par contre, que les vitesses relatives des autres ions aient été peu affectées par le changement de solvant. (Tableau XX).

T A B L E A U XX.

Electrolyte	$n_{\text{Na alcool}}$ 80°	$n_{\text{Na H}_2\text{O}}$
NaOH	0,33	0,201
NaCH_3CO_2	0,53	0,545

b) Pour comparer les ions RS^- avec les autres anions minéraux ou organiques, rappelons les mobilités de quelques anions en milieu aqueux, à 25° (I9).

T A B L E A U XXI.

Anion	Mobilités en mhos
Cl^-	76,34
NO_3^-	71,44
ClO_3^-	53,0
HCO_2^-	53,7
CH_3CO_2^-	40,9

Admettons alors qu'en milieu aqueux $\Lambda_{\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-} = 56$ et

que les mobilités de tous les ions RS^- sont supérieures à celles de CH_3CO_2^- comme cela semble découler de notre étude des conductibilités en milieu hydroalcoolique. Nous voyons que les vitesses des anions RS^- sont comparables à celles des ions minéraux lourds tels que ClO_3^- , et qu'elles sont supérieures à celles des ions organiques RCO_2^- .

c) Nous servant enfin d'une étude récente sur les mobilités des ions Na^+ , K^+ et Cl^- en milieu eau-alcool méthylique à 50 % (22), nous pouvons tenter une vérification de la règle de WALDEN pour les mélanges hydroalcooliques.

Rappelons que selon WALDEN le produit de la mobilité d'un ion dans un solvant donné par la viscosité η du solvant est constant.

Nous étudierons ainsi le comportement de l'ion Na^+ à 5°.

T A B L E A U XZII.

Solvant	Λ_{Na^+}	η en centipoises	$\Lambda \times \eta$
H_2O	50,1	0,8937 (23)	0,45
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O} \quad 50 \%$	29,57	1,323 (22)	0,39
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad 80 \% - \text{H}_2\text{O}$	20	1,866 (24)	0,37
CH_3OH			0,25 (14)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			0,24 (14)
CH_3COCH_3			0,22 (14)

La règle de WALDEN supposerait, pour être vérifiée, que les ions aient le même diamètre dans tous les solvants. Ceci est cependant fort peu probable, et il est vraisemblable que les ions sont solvatés. La variation de leur diamètre pour chaque solvant explique les dérogations assez fréquentes. L'eau en particulier présente des anomalies pour un grand nombre d'ions, ce qui tendrait à leur attribuer un diamètre plus petit dans ce milieu. A ce sujet, on remarque que dans les mélanges hydroalcooliques, comme l'alcool à 80° GL., l'eau semble jouer un rôle prépondérant dans la solvatation, le produit $\Lambda \times \eta$ étant presque aussi fort que dans l'eau.

C H A P I T R E V.

-----ooOoo-----

LES POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION DES MERCAPTANS.

A. - GENERALITES.

1) - Formules théoriques.

L'équation théorique d'oxydo-réduction du système mercap-
tan-disulfure supposé réversible, peut se formuler ainsi :



Si F_{RSH} , F_{RSSR} , F_{H^+} désignent les énergies libres des com-
posants du système,

et a_{RSH} , a_{RSSR} , a_{H^+} leurs activités;

- le Faraday; n = le nombre d'électrons mis en jeu par la
réaction,

- le potentiel observé et E° le potentiel normal d'oxydo-ré-
duction (+),

nous pouvons écrire la variation d'énergie libre de la réaction :

$$\Delta F = 2 F_{\text{RSH}} - F_{\text{RSSR}} - 2 F_{\text{H}^+} \quad (\text{V}, 1)$$

comme la diminution d'énergie libre correspond au travail élec-
trique,

$$- \Delta F = n \mathcal{F} E \quad (\text{V}, 2)$$

le potentiel normal E° étant évidemment défini par

$$- \Delta F^\circ = n \mathcal{F} E^\circ.$$

Or, d'après la relation fondamentale entre l'énergie
libre et la constante d'équilibre d'une réaction :

+) La convention la plus habituelle rapporte le potentiel normal
 E° à une équation écrite dans le sens Réducteur $\rightarrow$ Oxydant
 $+ n \text{e}^-$; en adoptant une convention inverse nous trouverons
des valeurs de E° changées de signe.

$$\Delta F = \Delta F^0 + R T \ln \frac{a_{RSH}^2}{a_{RSSR} \cdot a_{H^+}^2}$$

Il en résulte que $- n \mathcal{E} = - n \mathcal{E}^0 + R T \ln \frac{a_{RSH}^2}{a_{RSSR} \cdot a_{H^+}^2}$

c'est-à-dire $E^0 = E + \frac{R T}{n \mathcal{F}} \ln \frac{a_{RSH}^2}{a_{RSSR} \cdot a_{H^+}^2} \quad (V, 3)$

Pour passer de cette équation à celle utilisée en pratique, nous ferons les remarques suivantes :

a) le potentiel normal E^0 correspond à l'état standard, c'est-à-dire celui pour lequel toutes les activités sont égales à l'unité. Or, dans l'ignorance des valeurs des coefficients d'activité des mercaptans et des disulfures, nous sommes obligé de confondre activités et concentrations. Nous calculerons ainsi un potentiel normal apparent E^0' qui ne sera égal au potentiel normal vrai qu'à dilution infinie. Il y aura donc intérêt à opérer avec des solutions très diluées;

b) le potentiel d'oxydation E est déterminé expérimentalement en associant cette électrode à une autre électrode de référence de potentiel connu par rapport à l'électrode à hydrogène; la force e.m. $\mathcal{E}$ de la pile ainsi formée est alors égale à la différence entre le potentiel du couple de référence et celui du couple étudié : $\mathcal{E} = E_R - E$ (en négligeant les potentiels de jonction).

Il en résulte, en remplaçant dans la formule (V, 3), E^0 par E^0' et E par $E_R - \mathcal{E}$ que l'on peut écrire :

$$E^0' = E_R - \mathcal{E} + \frac{R T}{n} \ln \frac{[RSH]^2}{[RSSR] [H^+]^2}$$

qui, à 25° C, devient :

$$E^0' = E_R - \mathcal{E} + 0,059 \log \frac{[RSH]}{[RSSR]^{\frac{1}{2}}} + 0,059 \text{ pH} \quad (V, 4).$$

Les termes entre crochets désignent des concentrations molaires et $\mathcal{E}$, la force e.m. observée au potentiomètre, affectée du signe de l'électrode de référence.

Cette équation (V, 4) établie en admettant que le système considéré est réversible, n'est évidemment applicable que dans ce cas.

1) - Travaux antérieurs.

Diverses méthodes de mesure des potentiels ont été essayées. Ce furent toutes des méthodes électrométriques, c'est-à-dire où l'on essaya de mesurer le potentiel pris par une électrode de platine ou d'or plongeant dans une solution mercaptan-disulfure.

L'équilibre sulfhydryl-disulfure a été principalement étudié en chimie biologique à cause du rôle très important joué par le système cystéine-cystine. Aussi est-ce de celui-ci que nous avons fait la bibliographie en l'absence de références ayant directement trait au sujet que nous étudions.

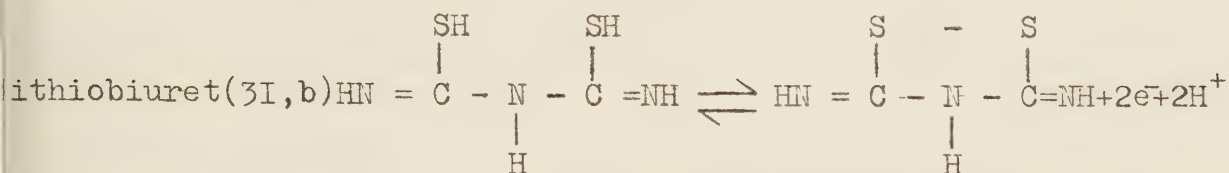
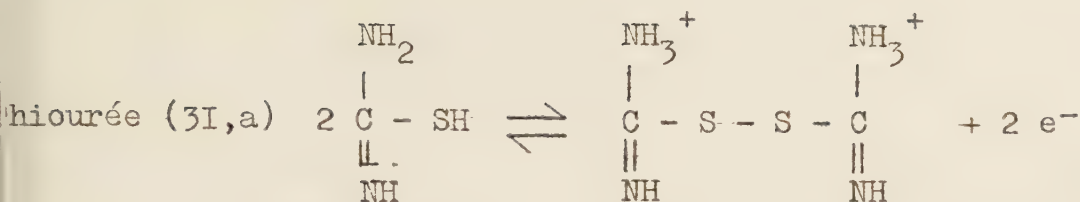
Les potentiels normaux donnés par les différents auteurs qui ont opéré avec diverses méthodes électrométriques (25), colorimétriques (26) ou polarographiques (27) sont assez discordants et diffèrent tous du chiffre calculé par BORSOOK, ELLIS & HUFFMAN (28) à partir des données thermiques, et qui représente le potentiel d'oxydo-réduction vrai. Aussi REMICK (29), après une étude bibliographique, en arrive aux conclusions suivantes :

1) Le désaccord des résultats entre eux et surtout avec le chiffre calculé par BORSOOK prouve que, dans aucun cas, il n'a été obtenu de potentiel vrai et que l'on n'a pas affaire à un système réversible.

2) Le fait que la cystéine est facilement oxydable et que dans certains cas (25,a) elle donne des potentiels stables et reproductibles, fait classer par REMICK ce système comme semi-réversible, c'est-à-dire correspondant à une réaction unilatérale qui, dans le cas actuel, est l'oxydation de la forme sulfhydryl.

Toutefois, RYKLAN & SCHMIDT (30) mettent en doute la précision des mesures de BORSOOK (28) et, après une étude électrochimique de la cystéine-cystine, ils concluent que le système est réversible. Le chiffre qu'ils donnent pour le potentiel normal est fort différent de celui de BORSOOK. De plus, leur étude s'étend à quelques systèmes apparentés et notamment à deux mercaptans : le thiophénol et l'othiocrésol qu'ils considèrent également comme réversibles et pour lesquels ils donnent respectivement comme valeur de E° : 0,11 et 0,30 v.

Enfin, plus récemment, PREISLER et divers collaborateurs ont démontré la réversibilité et donné les potentiels d'oxydo-réduction de systèmes tels que (en les désignant par la formule réduite) :



ainsi que des thiourés substituées et des composés contenant deux fonctions thiourée (3I,c).

Dans un travail plus récent encore, FREEDMAN & CORWIN(32) confirmaient les observations de PREISLER alors qu'ils mettaient très sérieusement en doute les conclusions de RYKLAN & SCHMIDT.

L'étude que nous avons entreprise avait donc pour objet:

- 1/ de rechercher si le système mercaptan-disulfure était réversible ou non;
- 2/ dans le cas de réversibilité, de déterminer les potentiels normaux d'oxydo-réduction des différents mercaptans.

1) - Appareillage et réactifs.

Nous ne faisons que compléter les indications données au chapitre I.

- a) Thermostat à 0,1 % près.
- b) Electrodes indicatrices.

Elles étaient simplement constituées par un fil d'or ou de platine, ou d'une plaquette de platine, soudés à l'extrémité d'un tube de verre. Ces électrodes de platine étaient reliées à un fil de cuivre par un joint de mercure. Après usage elles étaient lavées à l'eau distillée et conservées dans l'acide nitrique concentré. Avant usage elles étaient portées au rouge dans la flamme du gaz. Ce traitement s'est avéré le meilleur pour éviter l'empoisonnement des électrodes. Les électrodes en or étaient reliées par une fiche et ne pouvaient être passées à la flamme sans risque de fusion. Il valait mieux les conserver dans l'eau distillée que dans l'acide nitrique. Elles ne pouvaient pas servir plus de 4 à 5 fois.

- c) Solution de biphthalate.

Toujours en milieu alcoolique à 80°, nous avons utilisé pour la méthode des mélanges, une solution tampon dont le pH ne peut pas être déterminé, et de composition suivante :

Biphtalate de K	0,1
HCl	0,044.

d) Azote.

Tous les essais furent effectués en l'absence d'air grâce à un barbotage d'azote pur dont les dernières traces d'oxygène étaient retenues par du cuivre dans un four à 600° environ.

) - Essais effectués.

Diverses techniques ont été employées pour essayer de déterminer le potentiel d'oxydo-réduction du système mercaptan-disulfure. Dans les paragraphes qui suivent nous examinerons successivement :

La méthode des mélanges, les méthodes d'oxydation par l'iode, les essais d'oxydation par les oxydants minéraux, et enfin, les méthodes d'oxydation par les quinones.

B. - METHODES DES MELANGES.

) - Principe.

Cette méthode est en théorie la plus simple. Elle consiste à faire un mélange des formes oxydée et réduite, et à prendre le potentiel grâce à une électrode de métal poli, platine ou or.

) - Cellule de mesure.

Afin d'éviter tout risque de diffusion du KCl de l'électrode de référence vers la solution mercaptan-disulfure à étudier, nous avons utilisé une jonction par écoulement. La cellule se composait alors de 3 parties (Fig. I4, page 77):

1) La cellule de mesure proprement dite A comportant une arrivée et un départ d'azote qui barbotait dans de l'alcool (afin d'éviter une variation de concentration de la solution par entraînement d'alcool) avant son arrivée et s'échappait par une valve à eau, ainsi que 2 électrodes de platine.

2) Une cellule B comportant l'électrode au calomel baignant dans du KCl N/10.

3) Grâce à une aspiration, on pouvait faire écouler goutte à goutte le contenu de deux cellules sur un mica percé d'un trou et placé dans un troisième récipient C.

Il n'y avait ainsi contact entre les deux liquides qu'au moment de la mesure, et les petites quantités de solutions ayant assuré ce contact étaient évacuées.

- Mode opératoire.

Les essais furent effectués avec le dodecyl mercaptan pur et le disulfure correspondant que nous possédions à l'état pur.

Après avoir préparé, par pesée, une solution de mercaptan dans l'alcool à 80°, les mélanges étaient ainsi effectués :

Solution de mercaptan	50 cm ³
Disulfure	0,05 à 0,2 g.
Tampon phthalate	complément à 100 cm ³ .

50 cm³ de ce mélange était versé dans la cellule de mesure, puis 50 cm³ de KCl N/10 dans la cellule de référence, et l'ensemble était monté de façon à ce que la jonction liquide ait lieu par aspiration, puis porté au thermostat à 25°. On établissait un débit d'azote de 1 bulle/sec. pendant 30 min., puis ce courant était ralenti, et les mesures de potentiel étaient alors commencées.

Dans une 2ème série d'expériences, les mélanges mercaptan-disulfure étaient de plus, saturés de KI pur, qui y était d'autant moins soluble que le disulfure y était plus concentré.

- Résultats.

On peut ainsi résumer l'ensemble des résultats groupés dans le Tableau XXIII :

a) les mesures faites après 30 minutes indiquent de fortes discordances entre les deux électrodes 1 et 2 plongeant dans la même solution;

b) le potentiel, au début de l'expérience, varie considérablement avec le temps. Après 6 heures, cette variation devient faible et les lectures faites aux deux électrodes 1 et 2 se rapprochent. Toutefois, la stabilisation n'est pas atteinte, même après une attente très longue.

c) même si on voulait considérer le potentiel lu après 6 heures comme pratiquement stabilisé, il faudrait remarquer alors que sa variation se fait contrairement aux lois de la thermodynamique puisque ce seraient les solutions les moins concentrées en disulfure qui auraient, par rapport à l'électrode à hydrogène, les potentiels les plus élevés.

d) la présence de KI, si elle semble influencer sur le potentiel pour en abaisser la valeur, n'améliore pas la stabilité de l'équilibre.

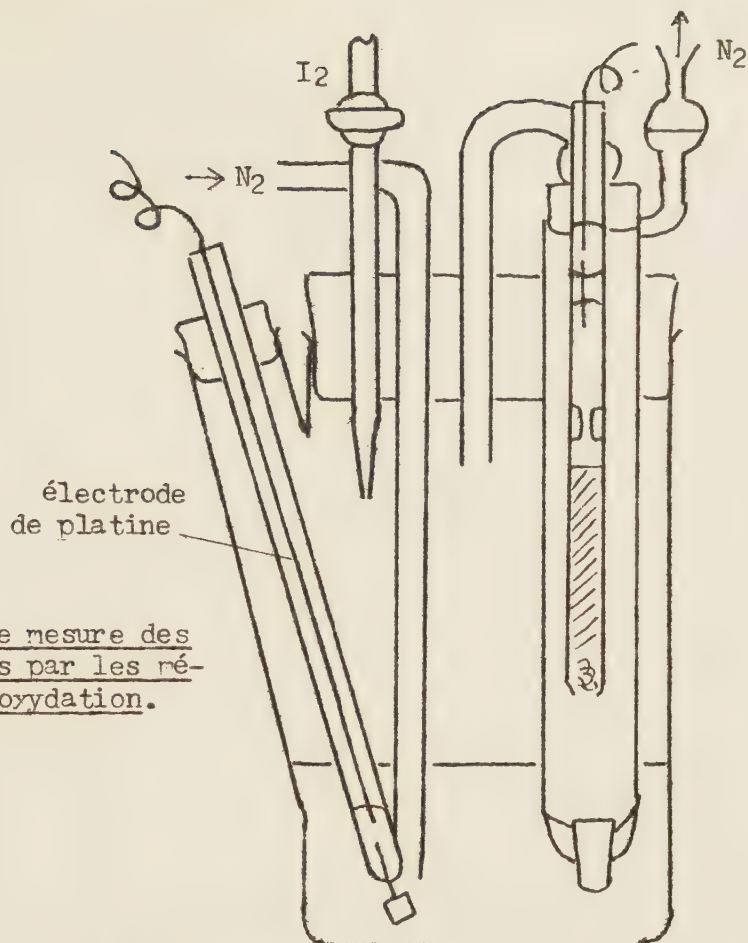
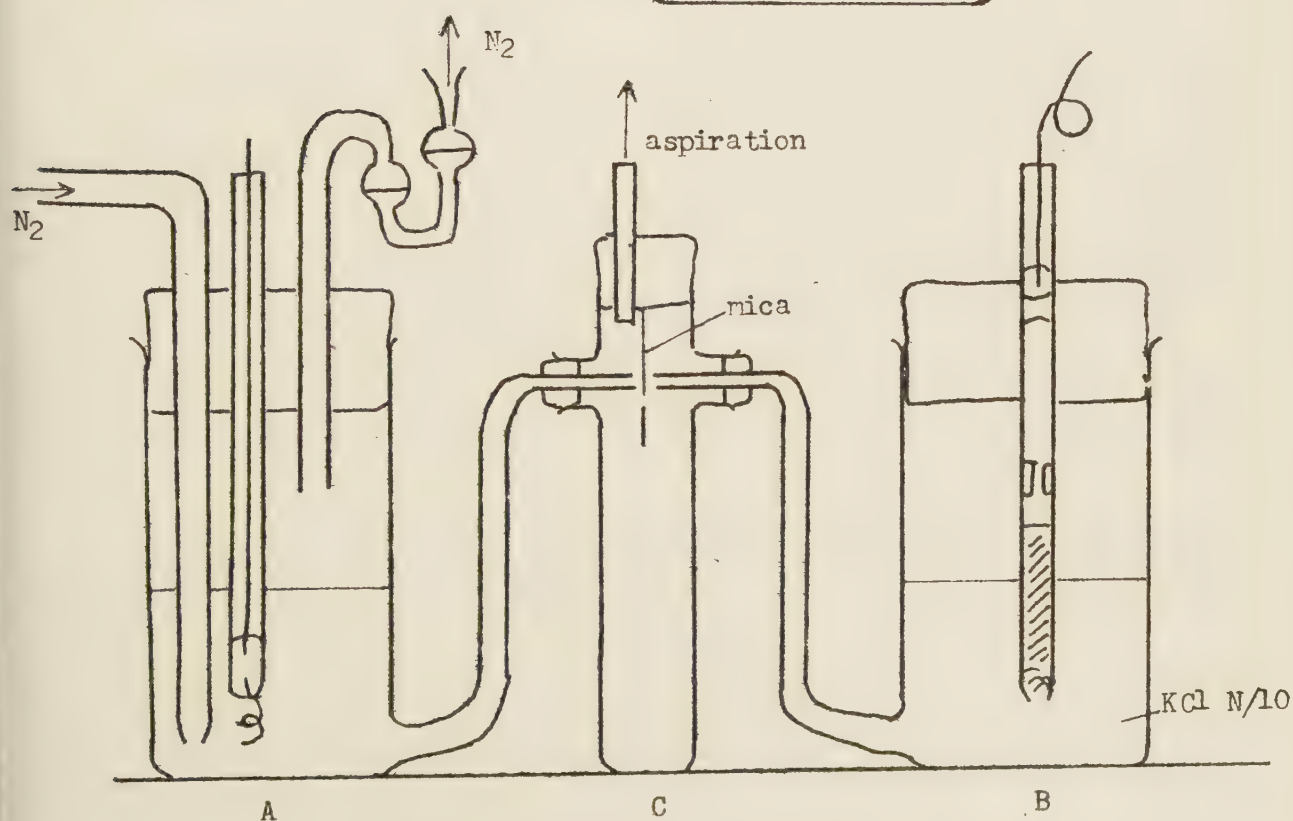


Fig 15 - Cellule de mesure des potentiels par les méthodes d'oxydation.



- Fig 14 -

Cellule avec jonction à écoulement pour la mesure des potentiels par la méthode des relanges.

Handwritten text, mostly illegible due to fading. Some words are difficult to decipher but appear to be in a cursive script.

Handwritten text in the left margin, possibly a date or a reference number, including the word "October".

T A B L E A U X X I I I .

SH	0,0224				0,0224				0,0224			
SSR	0,00224				0,00695				0,0087			
	sans KI		avec KI		sans KI		avec KI		sans KI		avec KI	
	I*	2*	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
ten- el lu mv. rès min.	-129	- 98			- 99	- 34	+183	+124	+ 70	+170		
heur.	+ 90	+ 98	+210	+210	+123	+128			+240	+250	+155	+275
"	+ 99	+104	+240	+240	+122	+125						
"							+335	+365				
"					+210	+215						

- Conclusion.

Supposons un système oxydo-réducteur



Si l'échange électronique entre les deux formes Red et Ox suffisamment important, on pourra faire par la méthode des mélanges, des mesures de potentiels stables et reproductibles. C'est le cas des systèmes strictement réversibles. Mais si l'échange électronique est faible, c'est-à-dire si l'équilibre est peu mobile, la méthode des mélanges donnera des résultats beaucoup moins sûrs, voire même erronés. Dans ce cas, on peut essayer d'activer l'échange électronique par un catalyseur. En chimie biologique, des enzymes sont difficiles à préparer et dont le mode d'action est d'ailleurs inconnu, ont pu jouer ce rôle dans certains cas (33). L'iodure de potassium serait également un catalyseur de ce genre pour le système méthionine-cystine (29).

Dans le cas actuel nous n'avons pas pu obtenir des potentiels significatifs par la méthode des mélanges, même en présence de catalyseur.

1 et 2 sont les potentiels donnés par 2 électrodes de platine plongées dans le même milieu.

C. - METHODE D'OXYDATION PAR L'IODE.

) - Principe.

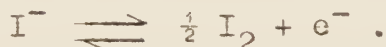
Une méthode couramment utilisée en chimie minérale pour activer l'échange électronique d'une réaction



consiste à oxyder la forme réduite de ce système par un oxydant convenable. Si l'iode est cet agent oxydant, la réaction d'oxydation s'écrit alors :



et elle se poursuit jusqu'à ce que le potentiel du nouvel équilibre $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e^-$ soit égal au potentiel de l'oxydant



L'électrode de platine s'équilibrera alors facilement avec le système iode-iodure, au même potentiel que le système Red-Ox. Les concentrations des 2 formes de ce dernier seront calculées en considérant la réaction comme totale, ce qui n'introduit qu'une erreur négligeable si la concentration de l'iode restant non réduit est suffisamment faible.

L'effet catalytique de l'oxydation peut également s'expliquer par la formation de composés intermédiaires de l'oxydation, lesquels seraient indispensables pour assurer l'échange d'électrons entre les formes Red et Ox.

Nous avons appliqué cette méthode au système mercaptan-disulfure en opérant avec ou sans présence initiale de KI, dans des milieux tamponnés à pH 1,90 et 7,40. Nous avons fait la plupart des essais à 25° C et quelques-uns à 35° C.

) - Cellule de mesure.

Nous n'avons pas utilisé dans ce cas, une jonction par coulement, puisqu'il ne fallait pas changer la quantité initiale de mercaptan. Aussi avons-nous opéré l'oxydation dans une cellule qui comportait (Fig. 15, page 77) :

- 2 électrodes de platine ou d'or,
- 1 électrode de référence au calomel,
- 1 arrivée et 1 sortie d'azote,
- 1 burette contenant la solution d'iode.

5) - Mode opératoire.

Nous utilisons des solutions de mercaptan dans l'alcool à 80°, et la concentration en mercaptan était déterminée par dosage potentiométrique avec AgNO_3 . Un prélèvement de 5 à 10 cm³, selon le cas, était introduit dans la cellule ainsi que 20 cm³ de solution tampon. Dans la 1ère série d'essais nous avons ajouté de plus, 5 cm³ de solution de KI, 0,25 M dans l'alcool à 80°.

La cellule était fermée, portée au thermostat, et un courant d'azote y était admis pendant 30 minutes; puis on commençait les additions de solution d'iode, et les lectures de potentiel. Nous avons utilisé soit une solution d'iode N/10 dans une solution aqueuse de KI, soit une solution N/50 d'iode dans l'alcool à 80°.

6) - Calculs.

Pour interpréter les résultats, nous reprendrons l'équation (V, 4)

$$E' = E_R - \mathcal{E} + 0,059 \log \frac{[\text{RSH}]}{[\text{RSSR}]^{\frac{1}{2}}} + 0,059 \text{ pH} \quad (\text{V, 4})$$

Décomposons alors cette expression en deux en écrivant :

$$E' = -\mathcal{E} + 0,059 \log \frac{[\text{RSH}]}{[\text{RSSR}]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{V, 5})$$

$$E'' = E_R = 0,059 \text{ pH} \quad (\text{V, 6})$$

L'étude sur les activités protoniques en milieu hydroalcoolique nous donne les valeurs de E_R et du pH et, par suite, nous permet de calculer E'' pour une solution tampon donnée.

Appelons alors :

m la concentration initiale du mercaptan dans la cellule,
x le pourcentage de mercaptan oxydé.

$$\text{Nous avons} \quad \text{RSH} = \frac{100 - x}{100} \times m \quad (\text{V, 7})$$

$$\text{RSSR} = \frac{x}{100} \times \frac{m}{2} \quad (\text{V, 8})$$

et en reportant dans l'équation (V, 5)

$$E' = -\mathcal{E} + 0,059 \log \frac{100 - x}{x^{\frac{1}{2}}} + 0,0295 \log m - 0,050 \quad (\text{V, 9})$$

Donc, pour une expérience donnée, en supposant la réversibilité du système, la quantité :

$$- \mathcal{E} + 0,059 \log \frac{100 - x}{x} \text{ doit être constante.}$$

Dans le cas de la semi-réversibilité définie par REMICK(28) seule, la concentration de la forme réduite interviendrait et l'expression ayant une valeur constante au cours de l'oxydation serait:

$$E'_I = - \mathcal{E} + 0,059 \log (100 - x) \quad (V, IO)$$

5) - Résultats.

a) Oxydation par l'iode avec présence initiale de KI.

I - Expériences effectuées à pH = 1,90 et 25° C.

Dans ces conditions nous avons :

$$E'' = 0,256 + 0,059 \times 1,90 = 0,368 \text{ v.}$$

Les courbes d'oxydation obtenues sont représentées figure I6, page 82.

T A B L E A U XXIV.

Dodecylmercaptan tertiaire. m = 0,0038.

x	- $\mathcal{E}$	E'_I	E'
7,5	0,089 v	0,205 v	0,058 v
15	0,100	0,214	0,058
22,5	0,105	0,216	0,055
30	0,110	0,219	0,054
37,5	0,1145	0,2205	0,052
45	0,119	0,221	0,051
52,5	0,122	0,221	0,049
60	0,126	0,2205	0,046
67,5	0,131	0,220	0,045
75	0,136	0,219	0,043
82,5	0,1415	0,2145	0,036
90	0,147	0,206	0,027

Le chiffre indique pour - $\mathcal{E}$ est la moyenne de 6 mesures dont l'écart extrême est 6 mv. Les potentiels observés sont stables.

La fin de l'oxydation est indiquée par une inflexion et non par un saut de potentiel. On aperçoit avant la fin du titrage une faible coloration jaune due à l'iode.

Fig 16 - Courbes d'oxyda-
tion des mercap-
tans par l'iode en présen-
ce de KI.

pH = 1,90

25°

1 - Dodecylmercaptan
tertiaire

2 - Octylmercaptan
tertiaire

3 - Hexylmercaptan
tertiaire

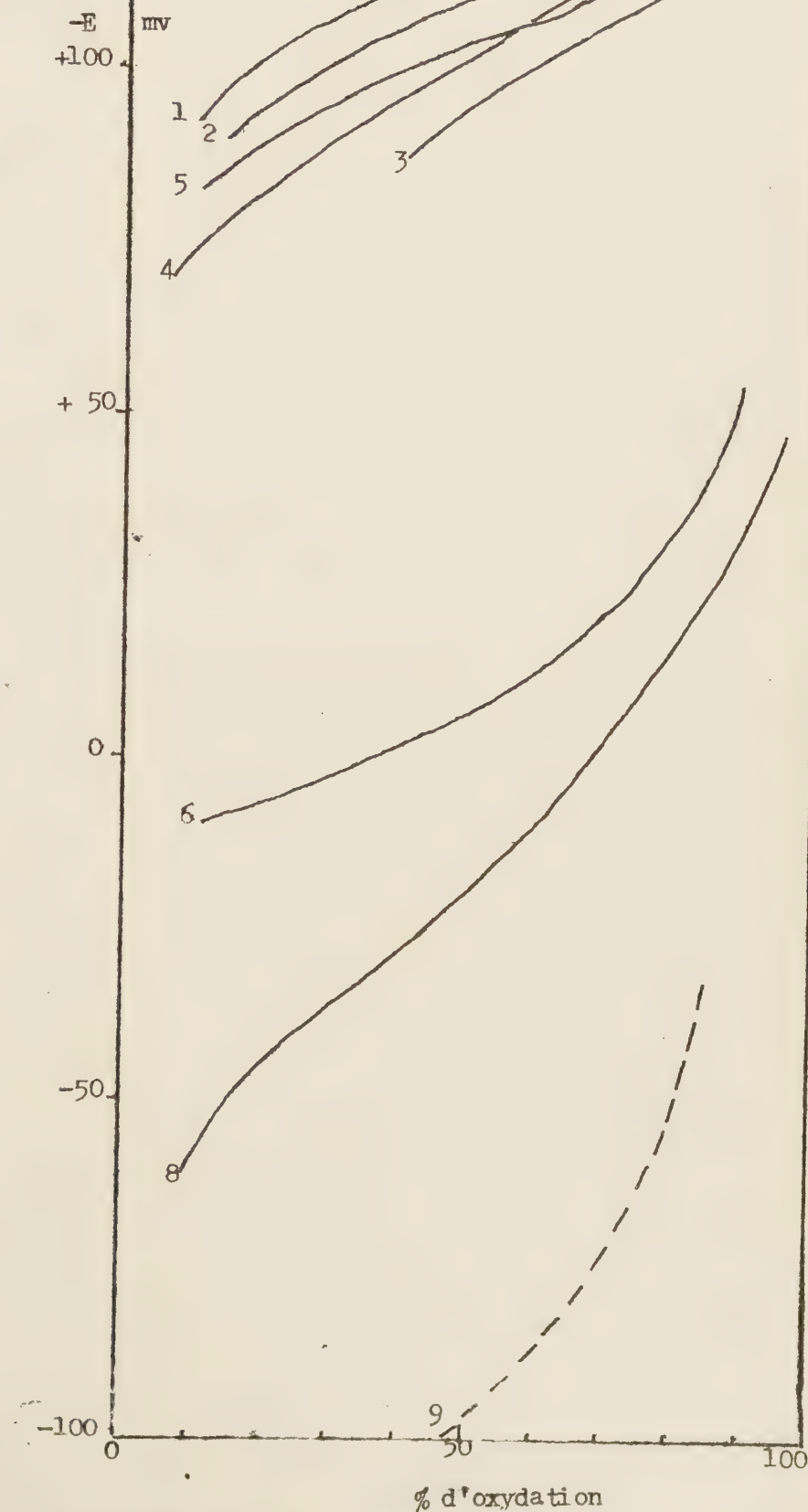
4 - Amylmercaptan
tertiaire

5 - Butylmercaptan
tertiaire

6 - Butylmercaptan
normal

8 - Benzylmercaptan

9 - Thionhénol



T A B L E A U XXI.Octylmercaptan tertiaire $m = 0,00437$.

x	- $\mathcal{E}$	E'_I	E'
6,7	0,081	0,197	0,053
13,3	0,0886	0,203	0,051
20	0,093	0,205	0,047
33,3	0,1004	0,207	0,043
46,6	0,106	0,208	0,040
60	0,1114	0,206	0,034
73,5	0,116	0,200	0,026
86,6	0,121	0,187	0,011

chiffre indiqué pour - $\mathcal{E}$ est la moyenne de 2 mesures concordant à 1 mv. près.

n'a pu observer de saut de potentiel en fin d'oxydation.

constate également la présence d'iode avant la fin de l'oxydation.

T A B L E A U XXVI.Hexylmercaptan tertiaire $m = 0,0044$.

x	- $\mathcal{E}$	E'_I	E'
33,3	0,082	0,189	0,025
40	0,088	0,193	0,027
46,6	0,093	0,195	0,027
53,3	0,0964	0,195	0,025
60	0,1004	0,195	0,023
66,6	0,1036	0,193	0,020
73,3	0,1073	0,191	0,017
80	0,1115	0,188	0,013
86,6	0,115	0,181	0,005
93,3	0,119	0,168	0,009

$\bar{\epsilon}$ est la moyenne de 4 mesures concordant à 2 mv. près.

Le saut de potentiel observé ne correspond pas à la fin de l'oxydation, et il a lieu plutôt avant. Comme dans le cas précédent, l'iode apparaît avant la fin de l'oxydation et avant le saut de potentiel.

T A B L E A U XXVII.

Amylmercaptan tertiaire $m = 0,0049.$

x	$\bar{\epsilon}$	E'_I	E'
11,7	0,076	0,192	0,042
17,5	0,081	0,194	0,039
23,4	0,087	0,198	0,040
29,2	0,090	0,200	0,038
35,1	0,094	0,202	0,038
41,0	0,097	0,202	0,037
46,8	0,100	0,202	0,035
52,6	0,103	0,202	0,033
58,5	0,106	0,202	0,032
64,3	0,110	0,202	0,030
70,2	0,113	0,200	0,027
76,0	0,118	0,200	0,026
81,9	0,121	0,197	0,021
89,5	0,130	0,190	0,014

- $\bar{\epsilon}$ est la moyenne de 4 mesures concordant à 3 mv. près.

Le saut de potentiel est plus net que dans le cas précédent, mais ne coïncide pas parfaitement avec la fin de l'oxydation.

Ici encore, on remarque la présence d'iode avant la fin du titrage.

T A B L E A U XXVIII.

Butylmercaptan tertiaire

$m = 0,0034.$

x	- ξ	E'_I	E'
10	0,080	0,195	0,042
20	0,088	0,200	0,039
30	0,094	0,202	0,035
40	0,098	0,203	0,032
50	0,102	0,202	0,029
60	0,106	0,201	0,026
70	0,112	0,199	0,022
80	0,122	0,199	0,020
90	0,141	0,200	0,019

- ξ est la moyenne de 2 mesures concordant à 1 mv. près.
 Mes remarques que dans les cas précédents. Des essais faits avec
 des électrodes en or nous ont donné des résultats moins stables, et
 recalés par rapport aux précédents de 38 mv. en moyenne vers les
 potentiels plus faibles.

T A B L E A U XXIX.

Butylmercaptan normal

$m = 0,00302.$

x	- ξ	E'_I	E'
11,1	- 0,011	0,104	- 0,051
22,2	- 0,007	0,104	- 0,060
44,4	+ 0,003	0,106	- 0,062
66,6	+ 0,017	0,107	- 0,071
88,9	+ 0,054	0,116	- 0,065

- ξ est la moyenne de 2 mesures, mais la concordance n'est
 pas plus que de 10 mv. De plus, les potentiels ne sont pas stables,
 ils évoluent avec le temps vers les potentiels plus faibles. Aussi
 nous avons choisi arbitrairement une durée de 10 minutes comme
 temps de stabilisation du potentiel, afin de permettre une compa-
 rison des mercaptans entre eux.

Avec des électrodes en or, la stabilité du potentiel n'était pas améliorée.

Le saut de potentiel de fin d'oxydation était important, il n'apparaissait pas d'iode avant.

Ethylmercaptan.

Aucun des essais effectués n'ayant présenté des caractères de stabilité et de reproductibilité suffisants, nous ne voyons d'intérêt à indiquer les valeurs que nous avons obtenues, aussi bien avec des électrodes en or qu'avec celles de platine. La fin de l'oxydation coïncidait cependant avec un important saut de potentiel et avec l'apparition de l'excès d'iode.

T A B L E A U X X X .

Benzylmercaptan.

$m = 0,0030.$

x	$\bar{\epsilon}$	E'_I	E'
9,6	- 0,063	0,052	- 0,101
19,2	- 0,046	0,067	- 0,086
28,8	- 0,039	0,071	- 0,096
38,4	- 0,031	0,074	- 0,097
48,0	- 0,023	0,078	- 0,096
57,6	- 0,012	0,084	- 0,092
67,2	+ 0,000	0,089	- 0,089
76,8	+ 0,012	0,092	- 0,088
86,4	+ 0,026	0,093	- 0,088
96,1	+ 0,047	0,082	- 0,109

- $\bar{\epsilon}$ est la moyenne de 3 mesures dont les divergences maximales étaient 8 mv. La stabilité était moins bonne que dans le cas des captans tertiaires, mais des mesures étaient possibles en prenant le potentiel toutes les 10 minutes. Pas d'apparition d'iode avant la fin de l'oxydation qui coïncide d'ailleurs avec un important saut de potentiel.

Thiophénol.

Comme dans le cas de l'éthylmercaptan, il n'a pas été possible d'obtenir des mesures concordantes et des équilibres stables. L'emploi d'électrodes en or semblait augmenter la reproductibilité des potentiels. Ainsi 2 électrodes en or, plongées dans

ne même solution indiquaient des valeurs identiques de potentiel. Alors que 2 électrodes en platine accusaient une différence allant parfois jusqu'à 100 mv. et une variation désordonnée du potentiel en fonction de l'addition d'iode. Ces phénomènes que nous supposons dûs à un empoisonnement des électrodes, ont rendu cette partie de l'étude particulièrement délicate.

En effet, si les électrodes en or présentaient une meilleure concordance, on constatait par contre, une lente évolution du potentiel avec le temps et vers des valeurs plus faibles. L'équilibre ne se stabilisait jamais.

Des électrodes en platine platiné n'ont pas donné de meilleurs résultats.

La fin de l'oxydation était marquée par un important saut de potentiel, coïncidant également avec l'apparition de l'iode.

Pour donner une idée de la difficulté des mesures, ainsi que de l'ordre de grandeur des potentiels trouvés, nous donnons, figure I7, page 88, plusieurs courbes d'oxydation :

Courbes 1 et 2 : valeurs indiquées pour $-\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ par 2 électrodes en or parfaitement concordantes, mais lues respectivement 10 minutes et 2 heures après l'addition de l'iode.

Courbe 3 : indications de l'électrode en platine poli dans les mêmes conditions.

Courbe 4 : valeurs moyennes permettant de comparer le thiophénol avec les autres mercaptans.

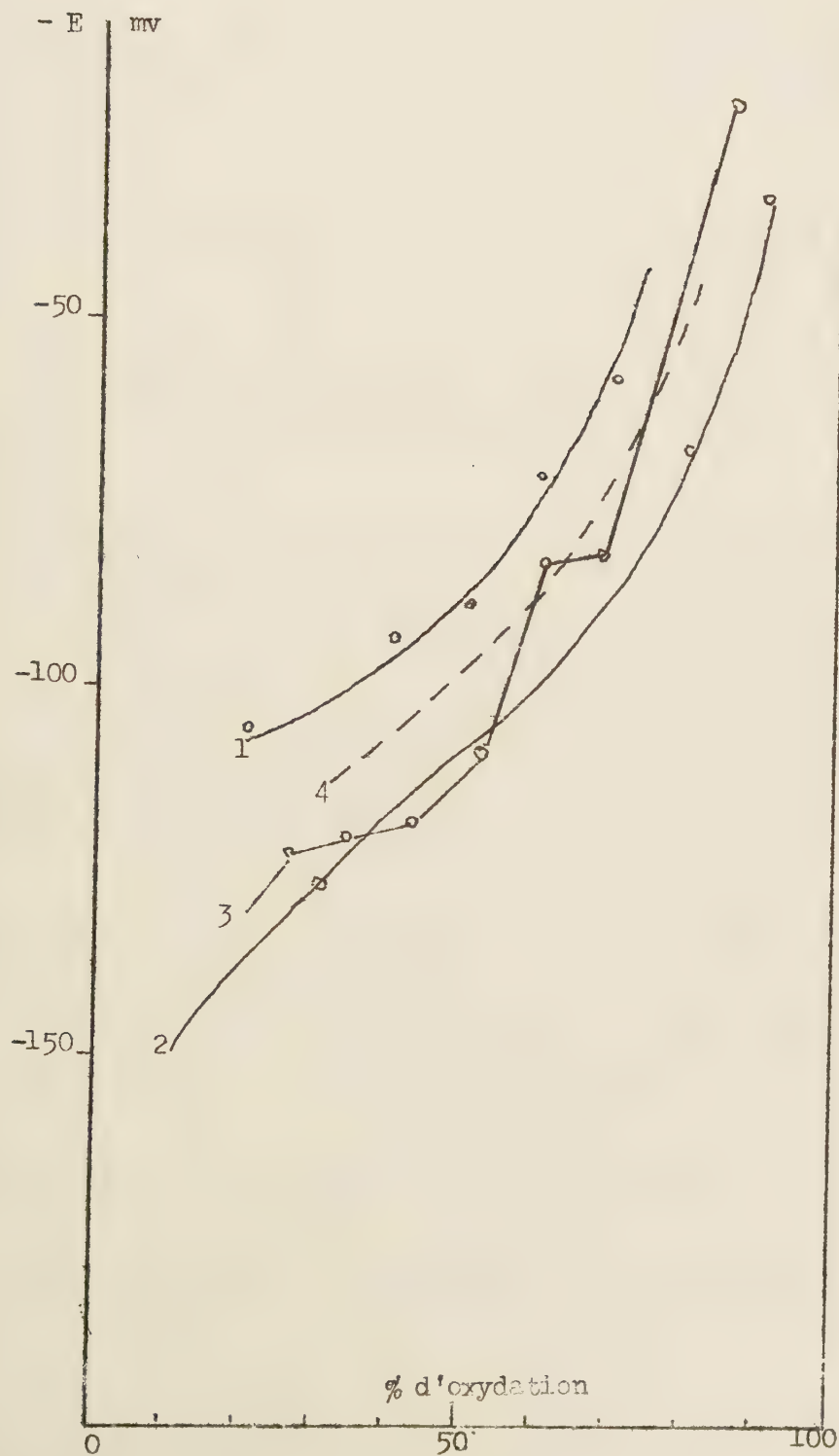
résumé : Dans les conditions de nos expériences, nous pouvons distinguer deux groupes de mercaptans :

a) les mercaptans tertiaires, pour lesquels les potentiels d'oxydation sont stables et reproductibles, mais où l'iode paraît avant la fin de l'oxydation, qui ne correspond que grossièrement avec le saut de potentiel, quand il a lieu;

b) les mercaptans primaires et aromatiques, pour lesquels les potentiels d'oxydation sont instables et peu reproductibles, à tel point que leur lecture est parfois impossible. Mais l'iode n'y apparaît qu'en fin d'oxydation, ce qui coïncide avec un important saut de potentiel.

Fig 17 - Courbes d'oxydation du thiophénol
par l'iode

- 1 - Electrodes en or - potentiel en 30 mn
- 2 - " en or - " en 2 h
- 3 - " en platine
- 4 - Courbe moyenne



2 - Expériences effectuées à pH = 7,40 et 25° C.

Les essais d'oxydation des mercaptans par l'iode en présence du tampon $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ N/10 (Fig. 18, page 90) n'ont donné, avec électrodes de platine, que des potentiels instables et non reproductibles. La fin de l'oxydation coïncidait toutefois avec un important saut de potentiel, et avec l'apparition d'iode.

Avec des électrodes en or, les valeurs trouvées étaient plus concordantes entre elles pour un même délai, mais demeuraient peu reproductibles d'une fois à l'autre et évoluaient avec le temps vers les potentiels plus faibles. Donc, mêmes observations qu'avec le thiophénol.

b) Oxydation par l'iode sans présence initiale de KI.

I - Expériences effectuées à pH = 1,90 et 25° C.

La stabilité et la reproductibilité des potentiels étaient en général moins bonnes, notamment pour les mercaptans tertiaires, que dans les essais du paragraphe précédent avec présence initiale de KI.

Aussi, nous nous sommes seulement attaché à faire une étude comparative de l'oxydation des mercaptans en opérant pour chacun dans des conditions identiques. C'est pourquoi, nous avons fait dans tous les cas, les additions d'iode et les lectures de potentiels de 10 minutes en 10 minutes. Il est possible qu'au bout de ce temps l'équilibre ne soit pas atteint, mais des expériences faites en prenant des durées beaucoup plus longues nous ont montré que dans ce dernier cas, les variations du potentiel devenaient plus irrégulières, ce que l'on peut attribuer vraisemblablement à des phénomènes d'empoisonnement des électrodes. Les mesures ne s'en trouvent donc pas améliorées, au contraire.

Les courbes d'oxydation (Fig. 19, page 91) des mercaptans tertiaires étant moins concluantes que les précédentes, nous n'avons tracé que celles du dodecyl et du tertiaire butyl mercaptan. Comme dans le cas où l'on opérait en présence initiale de KI, nous avons noté l'apparition de l'iode avant la fin de l'oxydation, ce qui n'avait pas lieu pour les autres mercaptans.

Dans le cas du mercaptobenzothiazole, l'iode apparaissait dès le début de l'oxydation.

Le saut de potentiel avait lieu en général pour une addition d'iode inférieure à celle correspondant à l'oxydation complète.

Fig 18 - Courbes d'oxyda-
tion des mercap-
tans par l'iode en présen-
ce de IK

à pH = 7,40 25°

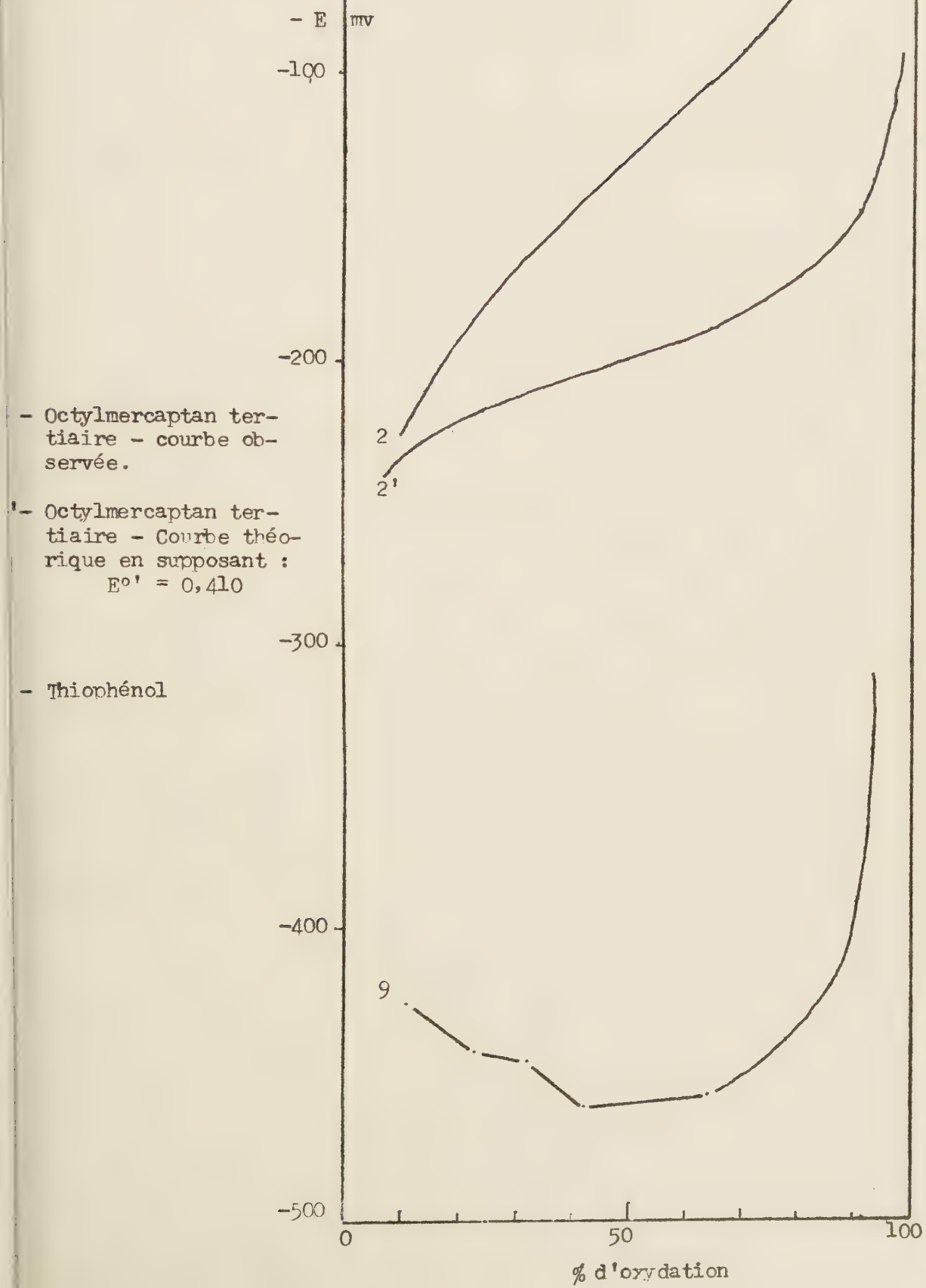
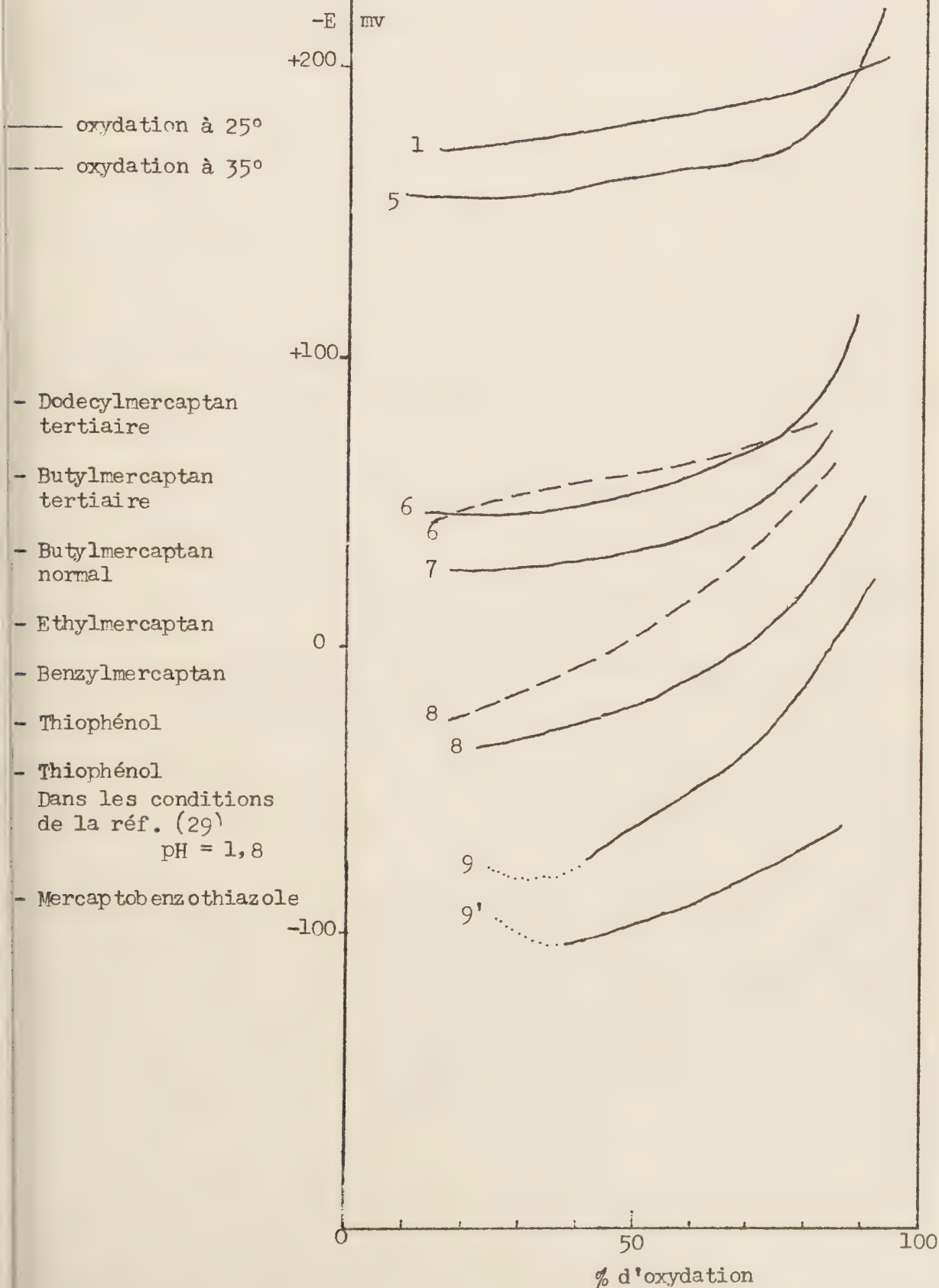


Fig 19 - Courbes d'oxyda-
tion des mercap-
tans par l'iode.

pH = 1,90



2 - Expériences effectuées à pH = 1,90 et 35°C.

Le fait d'élever la température n'augmente en rien la vitesse avec laquelle le système mercaptan-disulfure est susceptible de se mettre en équilibre potentiométrique avec une électrode de platine ainsi que le prouvent les essais faits à 35° C (Fig. 19, page 91).

Les potentiels observés étant plus élevés à 35° qu'à 25°, ceci peut provenir d'un accroissement d'activité des ions H^+ .

Le saut de potentiel correspondait, dans ce cas, non pas 100 % d'oxydation, mais à 70 % en moyenne.

2 - Expériences effectuées à pH = 7,40 et 25° C.

La plupart des essais faits dans ces conditions ont été totalement dénués de signification. Nous n'avons conservé que ceux pour lesquels les 2 électrodes de platine ne divergeaient pas plus de 30 mv. (Fig. 20, page 93).

- Conclusions des essais d'oxydation par l'iode.

a) Observations.

1 - L'ensemble de nos courbes d'oxydation fait paraître, largement dessinés, trois groupes de mercaptans :

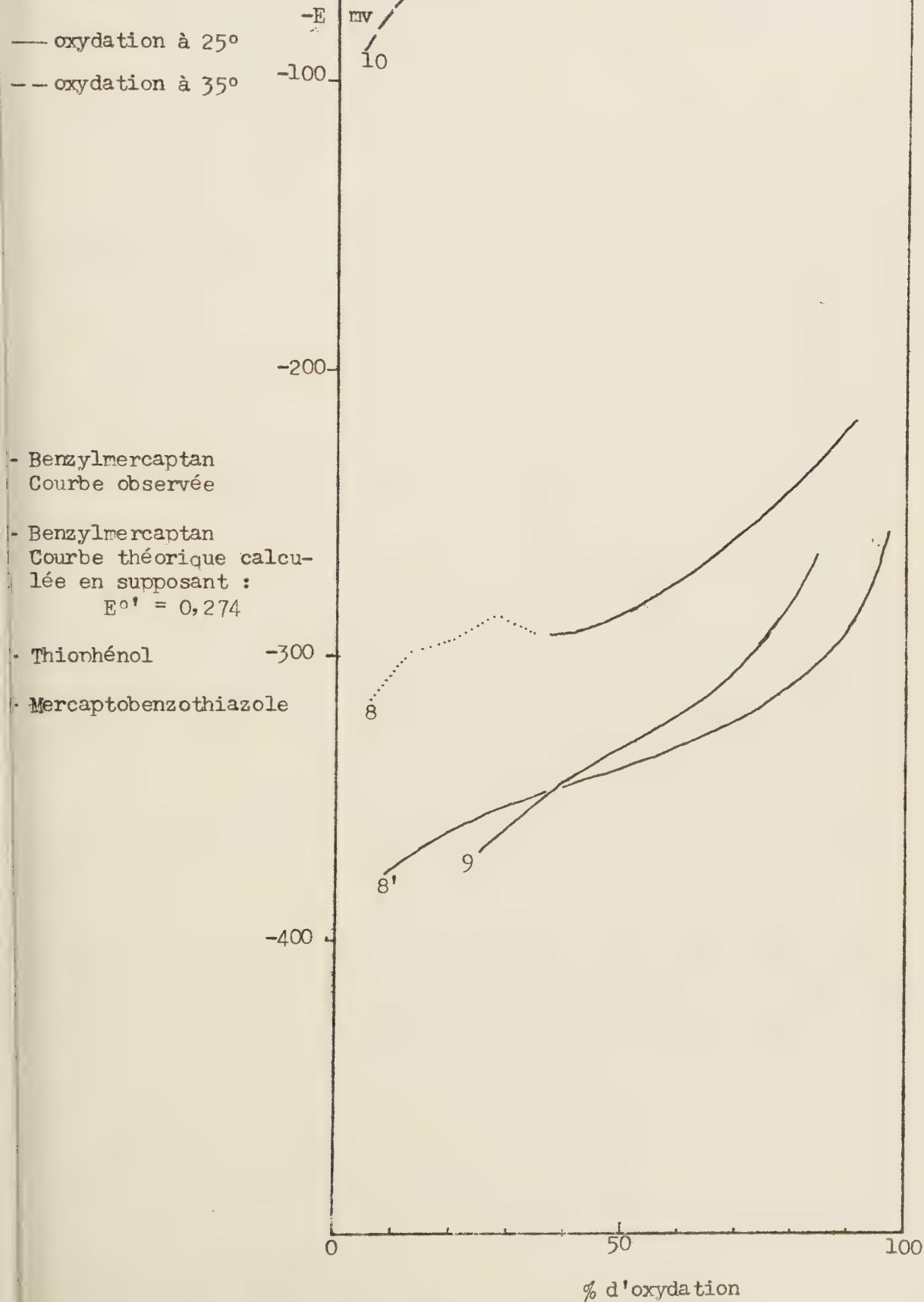
- les mercaptans tertiaires et le mercaptobenzothiazole,
- les mercaptans primaires,
- les mercaptans aromatiques.

Malgré les difficultés d'observations, cette classification s'est maintenue quand nous avons fait varier le pH, le milieu et la présence ou l'absence de KI, et la température.

2 - Dans le cas où nous avons obtenu des potentiels stables et reproductibles, c'est-à-dire en présence de KI et pH = 1,90, l'observation des tableaux XXIV à XXX, où nous avons porté les quantités E' et E'_I en fonction du pourcentage de mercaptan oxydé x , nous montre que E' décroît régulièrement, alors qu'au contraire, E'_I est à peu près constant. Rappelons que nous avons vu que la constance de la quantité E' (V, 5) correspond à la réversibilité, alors que, au contraire, celle de E'_I (V, 10) correspond à la semi-réversibilité.

Fig 20 - Courbes d'oxyda-
tion des mercap-
tans par l'iode

pH = 7,40



3 - Nous avons cependant jugé intéressant de calculer (tableau XXXI) dans ce cas, pour chaque mercaptan, une valeur moyenne de E'_I pour obtenir une valeur de E° (V, 4) et permettre une comparaison des mercaptans entre eux ainsi qu'avec autres systèmes oxydo-réducteurs.

T A B L E A U XXXI.

Mercaptan oxydé	E' moyen volt	E° volt
Dodécyl tertiaire	0,051	0,419
Octyl "	0,042	0,410
Hexyl "	0,022	0,390
Amyl "	0,034	0,402
Butyl "	0,031	0,399
Butyl normal	- 0,062	0,306
Benzyl mercaptan	- 0,094	0,274
Thiophénol	- 0,16	$\neq$ 0,20

Ce tableau montre donc :

α) qu'il a relativement peu d'écart entre les potentiels normaux des mercaptans tertiaires ($E^\circ \neq 0,4$) et celui du système iode-iodure ($E^\circ = 0,535$) ce qui permet de comprendre pourquoi l'oxydation de ces mercaptans par l'iode est toujours incomplète;

β) nous voyons que la différence entre les différents couples de mercaptans précédemment définis : tertiaires, primaires, aromatiques, est de l'ordre de 0,1 v.

4 - Toutefois, il ne faut pas attribuer au E° ainsi calculé, une valeur thermodynamique. En effet, nous ne pouvons pas les mêmes potentiels si nous opérons en présence ou l'absence de KI. La présence initiale de KI provoque une chute de potentiel. Si nous considérons le point à 50 % d'oxydation, cette chute ΔE se chiffre ainsi :

T A B L E A U XXXII.

Mercaptan oxydé	$\Delta \mathcal{E}$ en mv.
Dodecyl tertiaire	66
Butyl "	61
Butyl normal	47
Benzylmercaptan	I
Thiophénol	35

5 - Enfin, les potentiels d'oxydation des mercaptans varient avec le pH, mais ne suivent pas rigoureusement la loi $\Delta \mathcal{E} = 0,059 \Delta \text{pH}$. La variation observée est plus faible, comme nous l'avons mis en évidence sur les figures 18, page 90, et 20, page 93, aussi bien pour l'octylmercaptan tertiaire que pour le benzylmercaptan.

La dissociation des mercaptans en ions RS^- ne peut pas être tenue pour responsable de ce phénomène, car à $\text{pH} = 7,40$ la concentration de la forme ionisée est de l'ordre de 10^{-7} pour le benzylmercaptan, et de 10^{-5} pour l'octylmercaptan tertiaire.

b) Discussion.

Si nous comparons les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec ou sans addition initiale d'iodure de potassium, nous pouvons conclure qu'en fait, nous n'avons jamais mesuré les potentiels d'équilibre vrai du système mercaptan-disulfure. En effet, envisageons successivement les deux cas nettement distincts :

I - Mercaptans tertiaires.

En présence initiale de KI nous avons obtenu des potentiels stables. Mais, pour les quatre raisons suivantes, nous croyons pouvoir les attribuer au système iode-iodure et non au système mercaptan-disulfure.

- α) présence de KI en quantité notable (0,25 N),
- β) Présence d'iode faible, mais décelable,
- γ) les potentiels varient avec la concentration de l'iodure de potassium.

δ) Enfin, en l'absence de KI initialement, les potentiels deviennent beaucoup moins stables. En effet, la concentration de chacune des deux formes (iode et ion iodure) est alors très faible et insuffisante pour donner un potentiel bien défini à l'électrode de platine. Dans l'exposé du principe de la méthode d'oxydation, nous avons dit que la stabilité des potentiels lus

vaient tenir à la présence du système oxydant iode-iodure, mais il est évident que ces potentiels n'ont de sens que s'ils sont indépendants de la nature et de la concentration de l'oxydant utilisé; en d'autres termes, s'ils correspondent vraiment à l'équilibre $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e^-$, ce n'est pas le cas ici. De plus, le fait que, pour les mercaptans aromatiques la quantité

$$E'_I = - E^\circ + 0,0059 \log (100 - x) \quad (\text{V}, 10)$$

varie peu alors que E' subit une décroissance nette quand on augmente le pourcentage d'oxydation, x , indique que c'est, dans ce cas, avec la seule forme réduite RSH que s'équilibre le système iode-iodure. Nous nous trouvons donc dans le cas de la semi-réversibilité définie par REMICK (28).

2 - Mercaptans normaux et aromatiques.

Nous savons déjà que dans ce cas nous ne mesurons pas le potentiel à l'équilibre vrai, puisque nous avons été amené à arrêter conventionnellement le temps laissé au potentiel pour s'équilibrer. La concentration de l'iode restant en présence de mercaptan est alors vraisemblablement trop faible pour permettre au système iode-iodure de donner un potentiel défini à l'électrode de platine. Celle-ci doit alors essayer de s'équilibrer avec le mercaptan, d'où le grand nombre de valeurs aberrantes trouvées et l'instabilité des potentiels.

RYKLAN & SCHMIDT (29) ne signalent pas ces difficultés, n'ayant étudié le thiophénol et le thiocrésol. Ils donnent, au contraire, des courbes d'oxydo-réduction correspondant à l'équation théorique (V, 3). En nous plaçant exactement dans les conditions indiquées par ces auteurs, c'est-à-dire en opérant avec une solution tampon en milieu aqueux et une solution alcoolique de thiophénol, nous avons tracé une courbe d'oxydation de ce mercaptan (courbe 9' - Fig. I9, page 91). Nous nous sommes heurté aux mêmes difficultés de mesure. De plus E° calculé approximativement d'après cette courbe, donne une valeur de l'ordre de 0,20 v., alors que la valeur donnée par RYKLAN & SCHMIDT (29) est 0,11 v. Nos résultats ne confirment donc absolument pas ceux de ces auteurs, qualitativement, ni quantitativement.

D. - ESSAIS D'OXYDATION PAR D'AUTRES OXYDANTS

MINÉRAUX À 25° C.

Après l'étude de l'oxydation par l'iode, nous avons effectué quelques essais qualitatifs avec d'autres oxydants minéraux afin de rechercher un autre couple oxydo-réducteur permettant de confirmer et d'améliorer, si possible, les résultats obtenus avec l'iode. Si on se réfère aux tableaux de potentiels normaux

oxydo-réduction on constate qu'en milieu acide, les oxydants ayant un potentiel voisin de l'iode sont les ions vanadyle, et ferricyanure, tandis que l'acide sélénieux et les ions ferriques sont déjà nettement plus oxydants, et le permanganate beaucoup plus encore.

- Permanganate.

Le permanganate de potassium en milieu faiblement acide oxyde pas les mercaptans, bien que son potentiel d'oxydo-réduction soit plus élevé que celui de l'iode. L'oxydation doit donc être extrêmement lente. Après addition de permanganate dans une solution d'octylmercaptan tertiaire à pH 1,90, nous avons constaté:

- a) qu'il n'y avait pas de décoloration, ni apparition de MnO_2 ;
- b) que les potentiels indiqués par l'électrode de platine étaient beaucoup plus élevés que ceux précédemment trouvés en oxydant les mercaptans par l'iode.

En présence de KI, la réaction avait lieu, car le permanganate oxydait KI en iode, lequel oxydait l'octylmercaptan. KI jouait donc le rôle de catalyseur, mais des traces de ce produit ne suffisaient pas. Les potentiels trouvés concordaient alors avec ceux de l'oxydation par l'iode. D'autre part, le permanganate, en milieu fortement acide, oxyde l'alcool.

- Acide sélénieux.

Cet acide oxyde le thiophénol très lentement à froid; il faut plus de 12 heures avant de voir apparaître le sélénium.

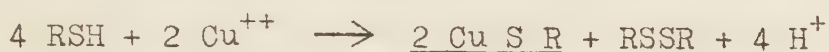
A l'ébullition, l'oxydation se fait en 10 minutes environ.

- $FeCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$, $VOSO_4$.

Ces réactifs n'oxydent pas les mercaptans dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire à froid et en milieu faiblement acide. On le constate aussi bien par la persistance de la coloration de l'agent oxydant que par le potentiel que prend alors l'électrode de platine, et qui est celui de l'agent oxydant utilisé.

- Ion cuivrique.

La méthode U.O.P. (47) de dosage des mercaptans dans les solutions aqueuses consiste à les oxyder par le sulfate de cuivre ammoniacal. L'oxydation a lieu selon la formule :



Il se forme au cours de l'oxydation un précipité de mercapture cuivreux, et la fin de l'oxydation est indiquée par l'apparition des ions Cu^{++} .

Nous avons suivi potentiométriquement l'oxydation des 2 mercaptans : l'octylmercaptan tertiaire et le thiophénol, en milieu faiblement basique. Nous ne donnons pas les courbes d'oxydation à cause des valeurs trop peu reproductibles des potentiels trouvés. Nous avons toutefois constaté que si la fin de l'oxydation du thiophénol correspond à un saut très net du potentiel (de l'ordre de 0 mv.) on ne pouvait plus véritablement parler de saut de potentiel dans le cas de l'octyl mercaptan tertiaire, ce qui correspond à une oxydation incomplète.

Ces deux résultats sont en accord avec la différence de pouvoir réducteur que nous avons trouvée précédemment pour ces deux mercaptans.

Le CuSO_4 en milieu faiblement acide n'oxyde pas le thiophénol.

E. - METHODES D'EXTRAPOLATION UTILISANT LES QUINONES.

Les constatations précédentes nous ont amené à rechercher les méthodes préconisées pour l'étude des systèmes irréversibles particulièrement nombreux en chimie organique.

Comme nous venons de le voir, la détermination électrochimique d'un potentiel normal vérifiant l'équation thermodynamique de l'oxydo-réduction est impossible. Mais il est cependant intéressant d'essayer de chiffrer le pouvoir réducteur ou oxydant de ces systèmes selon une échelle arbitraire pour permettre une comparaison.

- Potentiel apparent d'oxydation (P.A.O.).

CONANT (34) appelle ainsi un nouveau potentiel qu'il définit de la façon suivante : il suppose que les oxydations organiques se font en deux stades :

a) - Stade réversible. - Le composé AH_2 à oxyder par l'agent oxydant B donne dans des conditions réversibles, le composé intermédiaire A :



b) Stade irréversible. - Le composé intermédiaire A se transforme irréversiblement en P, produit final de l'oxydation, avec une vitesse limitée v, $A \rightarrow P$. Cette vitesse v, c'est-à-dire la quantité de composé P formé en un temps donné, est évidemment proportionnelle à la concentration de la forme intermédiaire A, laquelle dépend de la constante d'équilibre de la réaction réversible, c'est-à-dire des potentiels des systèmes réversibles réagissants : 1) A, AH_2 ; 2) B, BH_2 .

CONANT définit alors le PAO comme le potentiel du système réversible oxydant qui causera 20-30 % d'oxydation en 30 minutes. Outre son imprécision, cette définition a le désavantage de ne pas séparer les deux notions :

- 1) potentiel d'oxydo-réduction de la réaction réversible;
- 2) vitesse de la réaction irréversible.

c) - Potentiel critique.

Aussi FIESER (35) fait-il le raisonnement suivant : Si on considère des systèmes oxydo-réducteurs réversibles équilibrés des potentiels de plus en plus voisins de celui de la réaction réversible de l'oxydation $AH_2 \rightleftharpoons A$, les vitesses d'oxydation vont être de plus en plus voisines de zéro. Dans ces conditions, on peut admettre que si le temps d'oxydation lui-même est suffisamment court (5 minutes par exemple), les vitesses vont s'approcher de zéro avec des valeurs à peu près identiques pour tous les corps. Si on trace alors la courbe des pourcentages d'oxydation en 5 minutes, en fonction des potentiels initiaux des systèmes réversibles oxydants, et que l'on extrapole pour 0 % d'oxydation, on trouvera le potentiel critique indépendant de la vitesse de la réaction irréversible.

Nous nous sommes donc proposé de déterminer les potentiels critiques des mercaptans.

d) - Appareillage.

Nous avons utilisé le même dispositif de mesure que pour l'oxydation par l'iode.

)- Réactifs.

a) Agents oxydants réversibles.

Nous avons utilisé principalement des quinones que nous avons purifiées comme suit :

benzoquinone	cristallisation dans l'eau,
2-méthyl 1-4 naphtoquinone	" dans l'alcool,
1-4 naphtoquinone	entraînement à la vapeur d'eau.

Nous nous sommes servi de ces produits sous forme de solutions N/50 dans l'alcool à 80° GL. Nous avons également utilisé dans les mêmes conditions, de l'indigo disulfonate de sodium (caran d'indigo R A L) sans purification. Le produit s'est révélé être à 20 % de composé oxydant. Nous avons étalonné ces composés en les réduisant par $TiCl_3$, de façon à obtenir les courbes d'oxydo-réduction à pH = 1,90. Les valeurs obtenues sont stables et reproductibles à 2 mv. près. Nous donnons (Fig. 2I, page 101) les courbes obtenues avec la 1-4 naphtoquinone, la 2-méthyl 1-4 naphtoquinone et l'indigo disulfonate. Ces courbes correspondent bien à la réversibilité. En effet, dans le cas de 1-4 naphtoquinone par exemple, l'équation thermodynamique de l'oxydo-réduction s'écrit, en conservant les notations antérieures :

$$E^{\circ'} = E_R + 0,059 \text{ pH} + 0,0295 \log \frac{100 - x}{x} - \xi \quad (\text{V, 11}).$$

Les valeurs de $E^{\circ'}$ calculées avec cette équation ne diffèrent au maximum que de 5 mv. et la moyenne correspond bien au point à 50 % d'oxydation. D'autre part, nous avons comparé les valeurs de $E^{\circ'}$ que nous avons ainsi calculées et celles données dans la littérature.

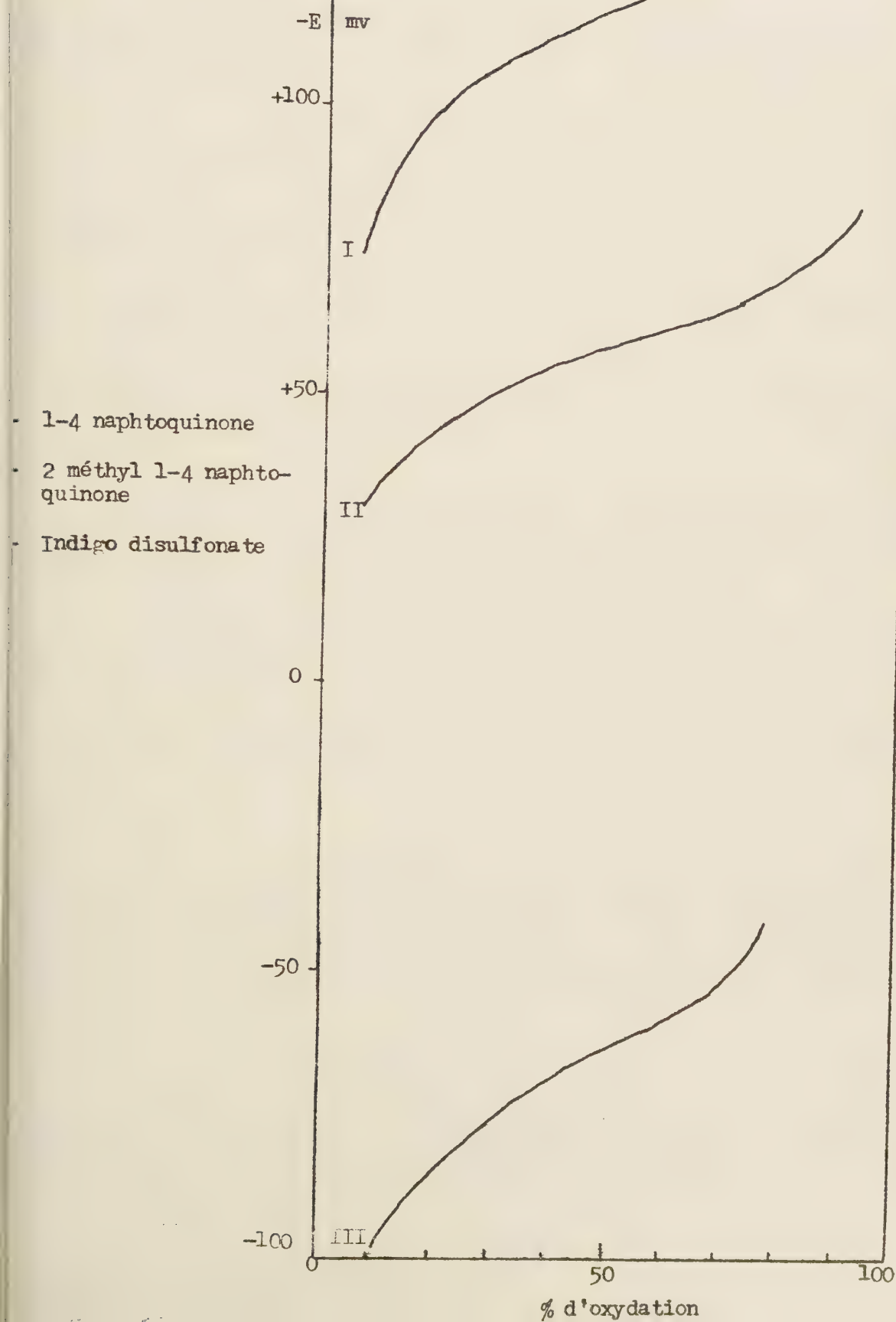
T A B L E A U XXXIII.

Agent oxydant réversible	$E^{\circ'}$ calculé	$E^{\circ'}$ trouvé dans la littérature
p.benzoquinone	0,705	0,700
1-4 naphtoquinone	0,476	0,484 (36)
2-méthyl 1-4 naphtoquinone	0,418	0,408 (36)
Indigo disulfonate de Na	0,296	0,310 (34a)

Etant donné la précision des mesures et l'indétermination apportée par les solutions tampons utilisées par les différents auteurs, la concordance est très satisfaisante.

Fig 21 - Courbes d'oxydo-
réduction des
agents oxydants réversibles

à pH = 1,90



b) TiCl₃ N/IO.

Préparé par dilution de la solution commerciale à 5 %, solution N/IO était stockée et utilisée grâce à une microburette sous atmosphère d'hydrogène.

c) Solution tampon.

En milieu alcoolique à 80°, de pH 1,90 (KCl, HCl).

- Technique adoptée.

Nous avons apporté quelques modifications à la méthode éconisée par FIESER. Nous procédions de la façon suivante :

1) Dans la cellule on introduisait 5 cm³ de solution 5 de l'agent oxydant et 20 cm³ de solution tampon. Puis, on faisait un barbotage d'azote pendant 15 minutes de façon à éliminer l'oxygène.

2) On ajoutait alors le TiCl₃ à la microburette de façon à obtenir : x % de forme oxydée, 100 - x % de forme réduite. On laissait alors le potentiel d'équilibre pendant 30 minutes. On obtenait ainsi un point de la courbe d'étalonnage.

3) On ajoutait alors rapidement une quantité de solution de mercaptan telle que la concentration de ce dernier soit égale au double de celle de la forme oxydée de l'agent réversible.

4) On suivait l'évolution du potentiel de 5 minutes en 5 minutes pendant 30 minutes.

- Calculs.

Soit $\mathcal{E}$ le potentiel initial d'équilibre du système réversible correspondant à x % de forme oxydée. Après addition de mercaptan nous trouvons un potentiel $\mathcal{E}'$. Nous pouvons alors, sur la courbe d'étalonnage, trouver le pourcent x' de forme oxydée auquel correspond $\mathcal{E}'$. Nous définissons alors le % d'oxydation comme la quantité :

$$\alpha = \frac{x - x'}{x} = \frac{\Delta x}{x} \quad (V, I2).$$

Cette quantité est donc en fait le % de réduction du système réversible, mais il tend évidemment vers zéro comme le % d'oxydation du corps à étudier et est facile à mesurer.

Nous traçons alors la courbe représentant la variation $\mathcal{E}$ en fonction de α et cherchons la valeur de $\mathcal{E}_c$ pour $\alpha = 0$.

- Résultats.

Les phénomènes que nous avons observés diffèrent de ceux signalés par CONANT & FIESER. En effet, après addition du mercaptan à la quinone oxydante, au lieu d'obtenir, comme ces auteurs, une chute de potentiel régulière avec le temps, nous avons constaté une chute brusque aussitôt après l'addition, suivie d'une lente remontée (Fig. 22, page 104). Dans ces conditions, la lecture après quelques minutes est dénuée de signification. Dans la plupart des cas, le potentiel se stabilisait à peu près en 30 minutes. Aussi, nous avons pris pour $\mathcal{E}$ la valeur du potentiel lu 30 minutes après l'addition de mercaptan.

Dans aucun cas les mercaptans ajoutés à la solution d'indigo-disulfonate n'ont provoqué de chute de potentiel.

Nous avons groupé l'ensemble des valeurs observées dans le tableau XXIV, qui correspond à la figure 23, page 104.

- Conclusion.

De cet ensemble de résultats nous ne pouvons pas tirer de renseignements quant à la valeur des potentiels. En effet, tout nous incite à penser que l'hypothèse des deux stades de la réaction (réversible, puis irréversible) n'est pas vérifiée dans le cas actuel :

1^o/ L'évolution du potentiel avec le temps n'a pas la même allure que dans les expériences de CONANT & FIESER;

2^o/ Si on veut essayer de tracer une droite d'extrapolation avec le benzylmercaptan ou l'éthylmercaptan par exemple, en employant la 1-4 naphthoquinone d'une part, et la 2-méthyl 1-4 naphthoquinone d'autre part, on trouve deux droites bien distinctes et qui correspondraient chacune à une valeur différente de $\mathcal{E}_c$. En d'autres mots, le potentiel de l'agent oxydant réversible n'est pas seulement à considérer, la nature de cet oxydant doit également intervenir.

A ce sujet, il faut remarquer que si certains auteurs ont trouvé, en faisant réagir des quinones sur des mercaptans dans différentes conditions (37), que la quinone et son hydroquinone, d'autres (38) ont pu isoler certains produits d'addition.

Fig 22 - Oxydation du
butylmercaptan
tertiaire par la 1-4 naph-
quinone

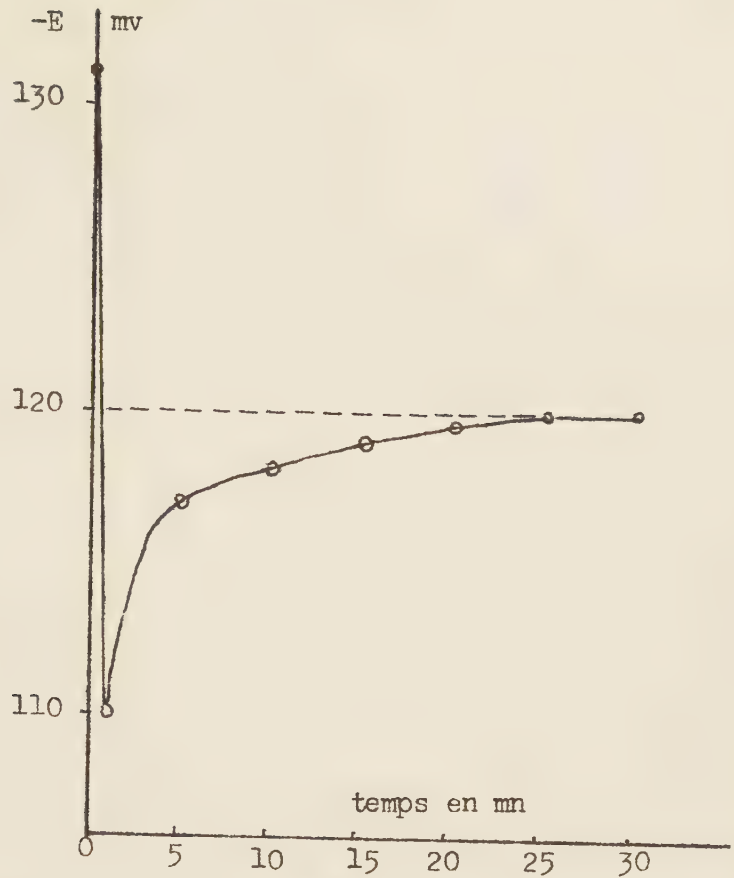


Fig 23 - Essais de déter-
minations du po-
tentiel critique des mer-
captans.

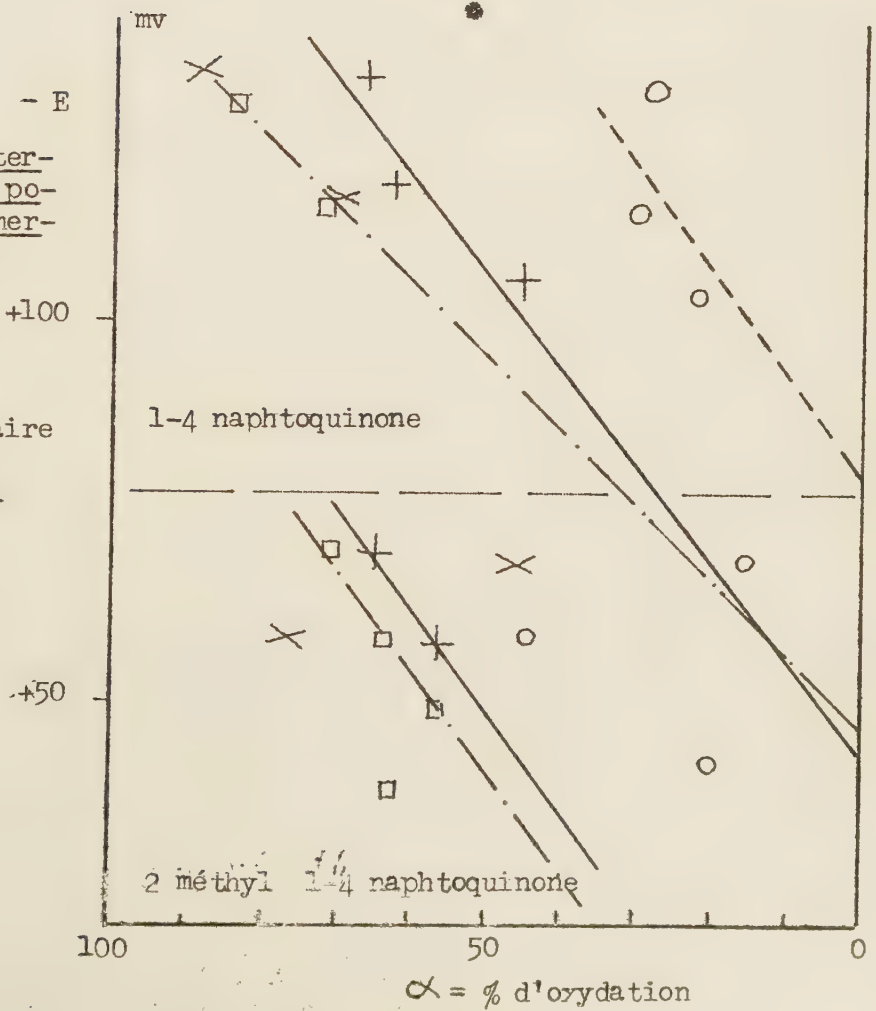
pH = 1,90

butylmercaptan tertiaire

butylmercaptan normal

butyl "

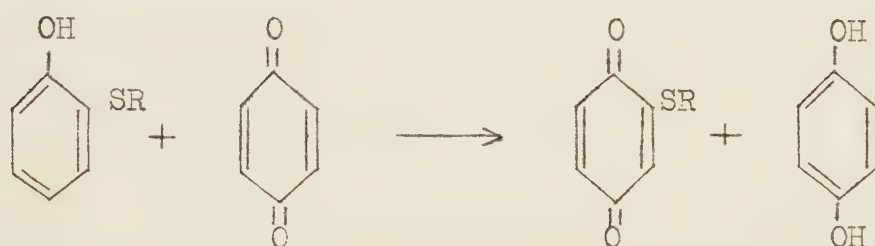
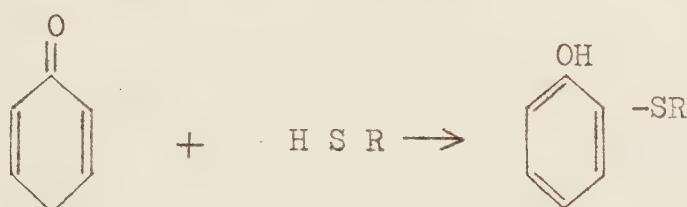
butyl "



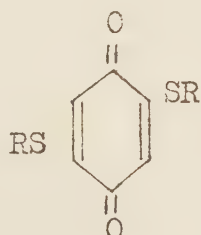
T A B L E A U X X X I V .

Mercaptan	Agent oxydant réversible	- $\mathcal{E}$ mv.	- $\mathcal{E}$ mv.	α
Tertiaire butylmercaptan	I-4 naphtoquinone	I31	I20	28
		II4,5	I08	30
		I04	I00	22
		92,5	92,5	0
	2 méthyl I-4 naphtoquinone	69	63	15,5
		58	48	44
		42,5	39,5	20
	I-4 naphtoquinone	I33	84,5	88,5
		II6	92	70
	2 méthyl I-4 naphtoquinone	68	55	45,5
		58,5	23	76,5
Ethylmercaptan	I-4 naphtoquinone	I29	89	83,5
		II5,5	90	71,5
	2 méthyl I-4 naphtoquinone	70	45,5	71
		58,5	42,5	63,5
		49	37	56,5
		39	27	62,5
Benzylmercaptan	I-4 naphtoquinone	I32,5	I05,5	65,5
		II8	99	62
		I05,5	94,5	45
	2 méthyl I-4 naphtoquinone	69,5	48,5	64,5
		58	44,5	56

Notamment, selon SNELL & WEISSBERGER (39) l'addition se ferait en plusieurs stades :



La quinone monosubstituée peut encore réagir sur une molécule de mercaptan selon le même processus pour donner une quinone disubstituée.



De toutes façons, nous ne prétendions pas mesurer le potentiel du système mercaptan-disulfure par des essais tels que celui-ci et le suivant, mais classer les mercaptans selon une échelle arbitraire rendant compte de leur oxydabilité.

Enfin, le fait de déduire le pourcent d'oxydation du potentiel lu après addition de mercaptan, suppose que ce potentiel est bien toujours celui du système réversible seul, et qu'il n'est pas perturbé par la présence de la substance à étudier (par empoisonnement des électrodes par exemple). L'évolution du potentiel avec le temps (Fig. 22, page 104) met en doute cette supposition.

Aussi avons-nous abandonné cette méthode pour reprendre la technique d'oxydation, mais en utilisant les quinones précédentes.

F. - METHODE D'OXYDATION PAR LES QUINONES.

) - Mode opératoire.

Nous avons opéré avec les quinones de la même façon qu'avec l'iode, c'est-à-dire en oxydant progressivement les mercaptans par les solutions N/50 de quinone, et en notant le potentiel 10 minutes après l'addition. L'appareillage était également le même.

) - Résultats.

Tous les résultats sont groupés dans les figures 24, page 108, et 25, page 109. Les essais ont été faits à pH = 1,90 et 7,40, 25° et 35°. En utilisant la I-4 naphtoquinone comme oxydant, nous trouvons des potentiels qui étaient de l'ordre de ceux de la courbe d'oxydo-réduction de cette quinone.

Aussi, nous avons préféré employer la p.benzoquinone nettement plus oxydante. Bien que les potentiels d'oxydo-réduction soient du même ordre à pH = 1,90 que ceux du système iode-iodeure, l'oxydation était toujours incomplète et il n'y avait pas de saut de potentiel, même en ajoutant un net excès de quinone. Les potentiels, au contraire, semblaient tendre vers une limite. De plus, la stabilité et la reproductibilité de ces potentiels étaient assez médiocres. Deux électrodes de platine plongeant dans une même solution différaient souvent de 15 à 20 mv. Les valeurs avec lesquelles nous avons tracé les courbes sont la moyenne des deux lectures.

De cette étude il est intéressant de remarquer que, si les écarts entre les différentes courbes d'oxydation ne sont pas les mêmes qu'avec l'iode, l'ordre de classification reste le même.

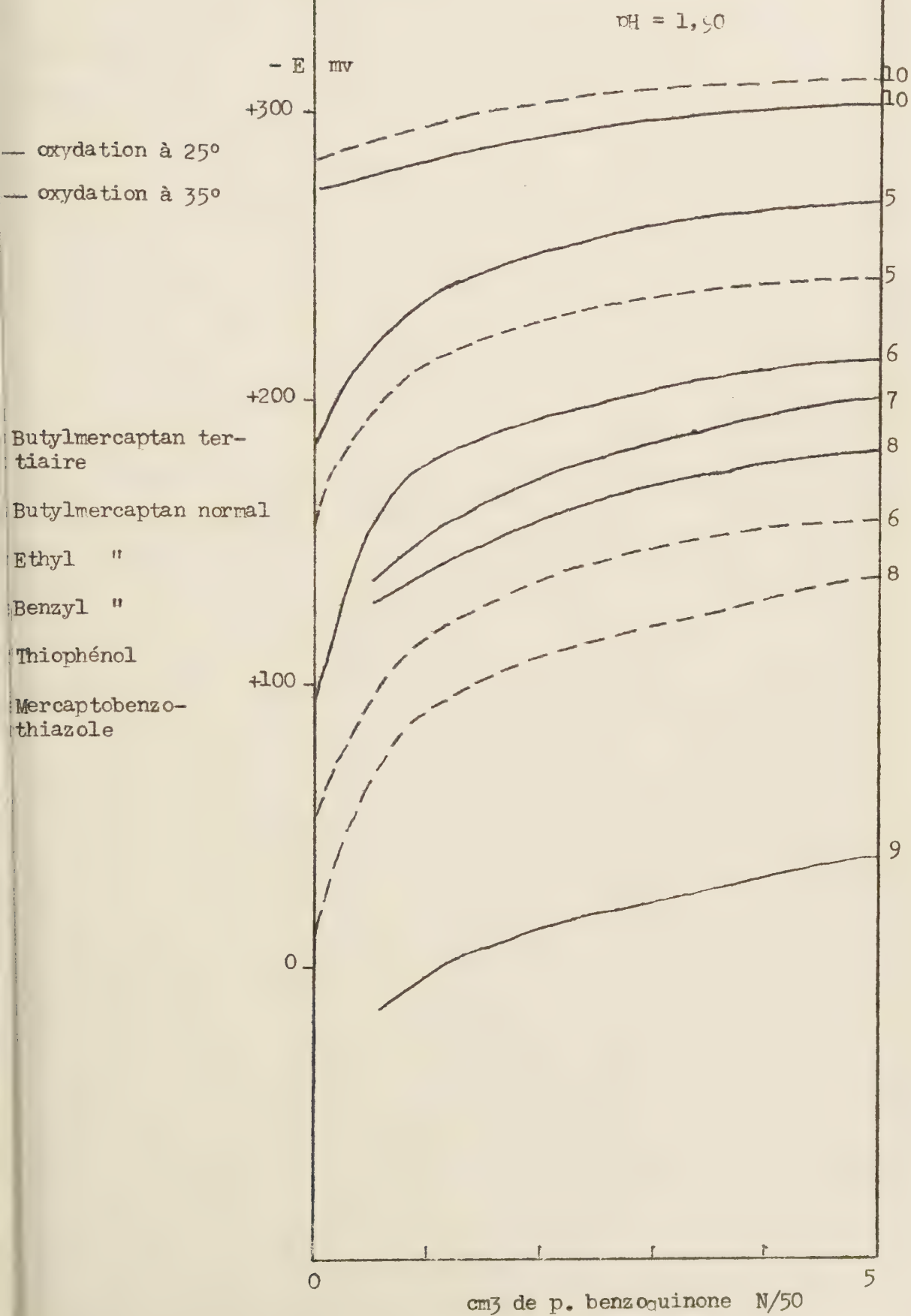
L'oxydation par la p.benzoquinone confirme donc les résultats précédemment trouvés.

G. - CONCLUSIONS GENERALES.

Nous avons étudié électrométriquement le système mercaptan-disulfure en employant trois méthodes :

- a) Méthode des mélanges,
- b) Méthodes d'oxydation par l'iode et les agents minéraux,
- c) Méthodes d'oxydation par les quinones.

Fig 24 - Courbes d'oxydation des mercaptans par la p. benzoquinone.



g 25 - Courbes d'oxyda-
tion des mercap-
ns par la p.benzoquinone

pH = 7,40

- oxydation à 25°

- oxydation à 35°

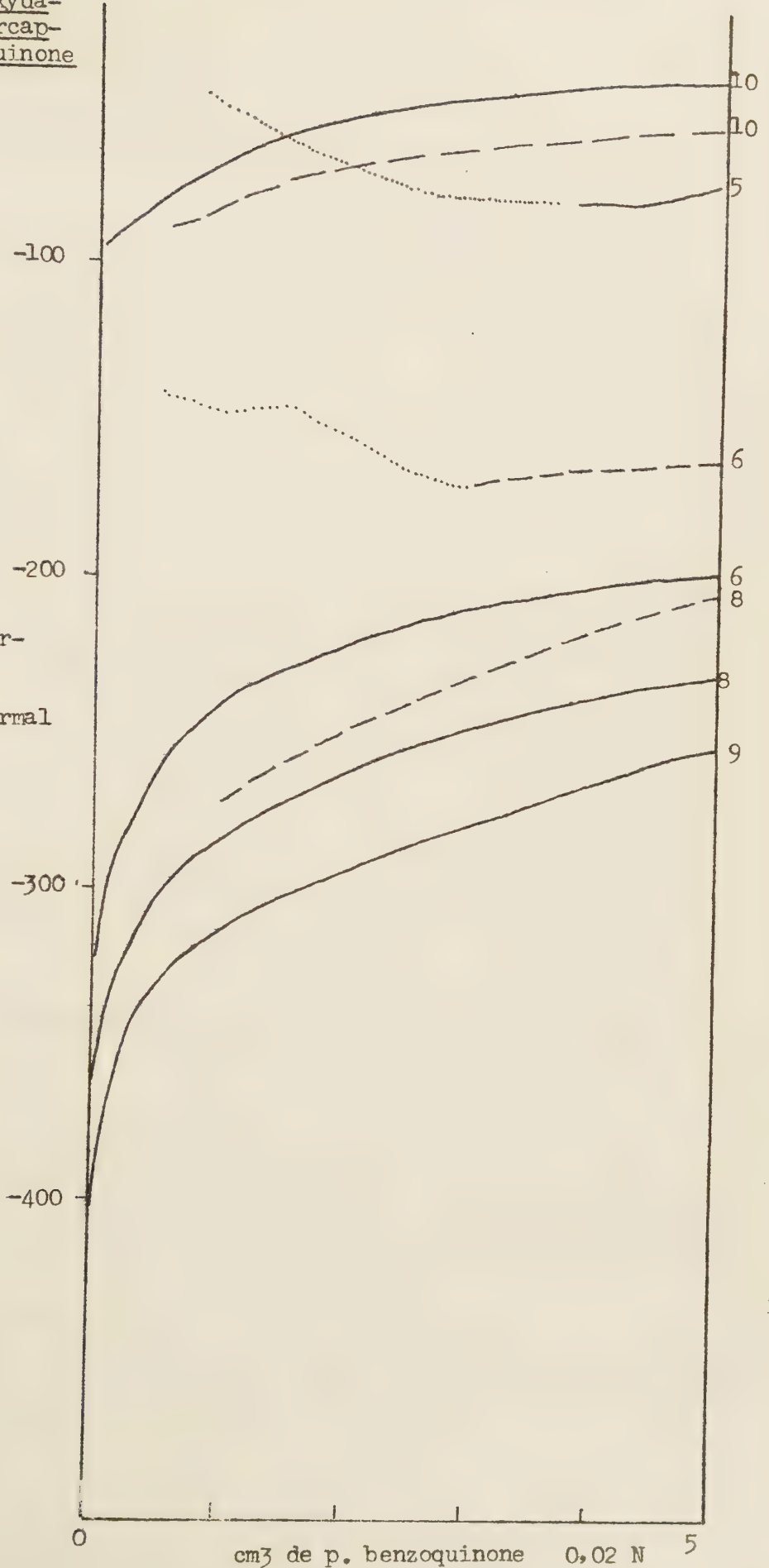
- Butylmercaptan ter-
tiaire

- Butylmercaptan normal

- Benzyl "

- Thiophénol

- Mercaptobenzo-
thiazole



Ceci nous a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

1) le système mercaptan-disulfure n'est pas réversible, mais semi-réversible.

2) Les deux méthodes d'oxydation des mercaptans nous ont fourni une même classification des mercaptans. A savoir, par ordre de pouvoir réducteur croissant :

- 1) Le mercaptobenzothiazole et les mercaptans tertiaires,
- 2) Les mercaptans primaires,
- 3) Les mercaptans aromatiques.

La seule considération des potentiels ne suffit pas pour déterminer si l'oxydation d'un mercaptan est possible par un agent oxydant donné. La nature de l'oxydant a une très grande importance en ce qui concerne la cinétique du phénomène.

De toute cette étude il importe donc de retenir comme résultat positif et de valeur certaine, le classement des mercaptans suivant leur pouvoir réducteur.

Aussi longtemps qu'il n'aura pas été découvert de catalyseur conférant une réversibilité totale au système mercaptan-disulfure, il demeurera illusoire de chercher à déterminer expérimentalement son potentiel d'oxydo-réduction.

H. - REMARQUES SUR L'OXYDABILITE DES MERCAPTANS EN MILIEU ALCALIN.

Si l'on compare les résultats des chapitres II et V on s'exprime essentiellement par le tableau IX d'une part et le tableau XXXI d'autre part, on ne peut manquer d'être frappé par la similitude des deux classifications relatives aux mercaptans RSH , R correspond à un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ; les mercaptans les plus oxydables sont aussi les plus acides.

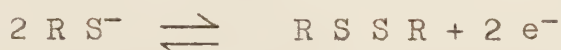
Cette constatation ne pouvait être prévue a priori comme un fait d'évidence puisque, en considérant le cas du mercaptobenzothiazole, dont le radical R comporte un hétérocycle, nous remarquons au contraire, qu'il est à la fois le plus acide et le plus difficile à oxyder.

En outre, rappelons que le tableau des potentiels XXXI se rapporte à des expériences effectuées en milieu acide, milieu dans lequel il importe de considérer les mercaptans à l'état de molécules RSH justifiant l'écriture de l'équilibre théorique d'oxydo-réduction



Déjà en milieu voisin de la neutralité (pH = 7,40) les potentiels étaient très difficiles à évaluer. En milieu franchement alcalin nous devons considérer un classement différent de l'oxydabilité des mercaptans.

En effet, si l'on dissout un mercaptan dans une base forte, ce sont les ions mercaptides RS^- qui doivent constituer les individualités oxydables suivant l'équation



Par un raisonnement analogue à celui développé au début du présent chapitre, nous aboutissons à l'équation suivante pour le potentiel normal théorique d'oxydo-réduction des ions mercaptides:

$$E_{\text{RS}^-}^0 = E + \frac{R T}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{RS}^-}^2}{a_{\text{RSSR}}} \quad (\text{V, 13})$$

et, d'après l'équation (II, 2)

$$E_{\text{RS}^-}^0 = E + \frac{R T}{n \mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{RSH}}^2}{a_{\text{RSSR}} a_{\text{H}^+}^2} + \frac{2 R T}{n \mathfrak{F}} \ln K_a \quad (\text{V, 14})$$

En rapprochant alors les relations (V, 14) et (V, 3), nous voyons qu'en milieu alcalin, on peut exprimer les potentiels normaux des ions mercaptides $E_{\text{RS}^-}^0$ à partir de ceux que nous avons déterminés (tableau XXII) pour RSH les molécules, c'est-à-dire E_{RSH}^0 figurant dans le tableau sous forme du potentiel apparent E^0).

La relation entre ces deux potentiels est en effet :

$$E_{\text{RS}^-}^0 = E_{\text{RSH}}^0 - 0,059 \text{ p}K_a \quad (\text{V, 15}).$$

Au moyen des valeurs de E_{RSH}^0 relevées dans le tableau XXI et celles des $\text{p}K_a$ relevées dans le tableau IX, nous trouvons alors les valeurs de $E_{\text{RS}^-}^0$ rassemblées dans le tableau XXXV pour les différents mercaptans.

T A B L E A U X X X V .

			E_{RS}°	
Dodecyl mercaptan tertiaire			- 0,395	v.
Octyl	"	"	- 0,386	
Hexyl	"	"	- 0,406	
Butyl	"	"	- 0,350	
Butyl	"	normal	- 0,426	
Benzyl mercaptan			- 0,422	
Thiophénol			- 0,290	

Nous faisons quelques réserves quant aux potentiels trouvés pour les mercaptans tertiaires lourds; nous avons en effet, précisé au chapitre II que leurs pK n'étaient indiqués qu'à titre indicatif et l'erreur sur E_{RS}° pour ces derniers peut être de 0,03 à 0,04 v. Leurs ions mercaptides ne seraient donc pas forcément plus réducteurs que le butyl tertiaire. Par contre, ceux qui apparaissent comme les plus réducteurs de cette série sont certainement le butyl normal et le benzyl mercaptide auxquels nous pouvons vraisemblablement ajouter l'éthylmercaptide de $pK_a = 12,0$, mais dont nous n'avons pu calculer le E_{RS}° faute d'avoir déterminé préalablement E_{RSH}° . Quant au thiophénate, il apparaît nettement comme le moins réducteur.

Nous avons pu vérifier qualitativement ces conclusions par des essais d'oxydation de solutions aqueuses basiques de mercaptans. Nous avons agité, en présence d'oxygène et à la température ambiante, des solutions environ 0,05 N de mercaptans dans NaOH ou KOH 2 N, aqueuses.

Les essais ont été effectués avec l'octyl et le butyl tertiaire mercaptans, l'éthyl et le benzyl mercaptans ainsi qu'avec le thiophénol.

Nous avons alors constaté que dans ces conditions opératoires, seuls l'éthyl et le benzyl mercaptans s'oxydent, la consommation d'oxygène correspondant à la formation presque exclusive de disulfure (moins de 1 % à un degré d'oxydation supérieur, notamment sulfate). De telles expériences effectuées en solutions aqueuses sont apparemment peu justifiées pour vérifier des résultats numériques établis pour des solutions hydroalcooliques ;

l'autre part, on peut leur objecter que le point de vue cinétique de l'oxydation n'a pas été envisagé et qu'il importerait probablement d'en tenir compte pour une étude plus précise.

Nous avons simplement tenu à signaler ces remarques d'ordre théorique et expérimental pour montrer qu'il convient dans une étude de l'oxydation des mercaptans, comme dans celle de beaucoup d'autres substances, de distinguer nettement le milieu acide et le milieu alcalin. Nous pensons en outre, qu'il serait probablement très intéressant de compléter, pour les solutions aqueuses alcalines, les déterminations de potentiel que nous avons faites en milieu acide hydroalcoolique.

C H A P I T R E VI.

-----ooOoo-----

RECHERCHES SUR L'ANALYSE DES COMPOSES
SULFURES ORGANIQUES.

L'étude physico-chimique des thiols qui fait l'objet des chapitres précédents est certainement susceptible de contribuer à la résolution de nombreux problèmes scientifiques et techniques tels que ceux posés en particulier par l'élimination de ces constituants indésirables dans les essences. De telles applications sortent du cadre de notre travail, mais comme nous avons eu l'occasion au cours de l'exécution de ces recherches, d'approfondir certains problèmes analytiques relatifs aux composés sulfurés organiques dont certains d'ailleurs nous ont été suggérés par nos propres déterminations physico-chimiques, nous croyons utiles de consacrer le présent chapitre aux résultats principaux que nous avons pu rassembler dans ce domaine.

Cette étude, limitée aux déterminations analytiques des mercaptans, comporte trois parties : A) la microanalyse par hydrogénation; B) la méthode "U.O.P." au sulfate de cuivre; C) le dosage calorimétrique.

A. - ESSAI DE MISE AU POINT D'UN MICRODOSAGE DU
SOUFRE PAR HYDROGENATION DE SOLUTIONS
HYDROCARBONEES EN CONTENANT ENVIRON 0,1 %.

1) - But de la Recherche - Travaux antérieurs.

Le dosage du soufre dans les solutions n'en contenant pas plus de 0,1 % se fait généralement par une méthode de combustion. On fait brûler quelques centimètres cubes d'échantillon dans un tube de quartz (méthode GROTE) (40), ou dans une lampe. Les composés soufrés brûlent en donnant SO_2 . Les gaz de combustion barbotent dans H_2O_2 à 20 vol. qui oxyde SO_2 en H_2SO_4 qu'on peut alors doser par une solution titrée basique.

Cette méthode est d'une utilisation très générale, mais on peut lui objecter les points suivants :

a) Les rinçages des barboteurs conduisent à un dosage final de l'acidité en milieu très dilué. Aussi, pour conserver au virage colorimétrique une netteté suffisante, on emploie pour le titrage une solution de Na_2CO_3 N/16, et on opère sur une prise d'essai suffisamment importante, en général 5 cm³ ; le dosage est de ce fait relativement long (environ 3 heures);

b) Il peut arriver que la combustion ait lieu à température trop élevée, surtout dans la méthode GROTE. Dans ce cas, il y a production d'un peu de HNO_3 , ce qui donne une erreur par excès;

c) Dans les meilleures conditions, on fait une erreur de 0,001 dans la méthode GROTE, et 0,003 dans la méthode à la lampe. La précision est donc considérée généralement comme suffisante.

Dans un dosage par hydrogénation, les composés soufrés sont transformés en H_2S qui est retenu sous forme de CdS par barbotage dans une solution de chlorure ou d'acétate de cadmium. La fin du dosage se fait par iodométrie qui est l'une des méthodes les plus sensibles de la chimie analytique minérale, et permet l'emploi de solutions titrées de KIO_3 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/50. On peut alors réduire la prise d'essai et par suite, le temps du dosage, tout en disposant d'un virage colorimétrique plus net que par acidimétrie.

De plus, un tel dosage est spécifique du soufre et des composés soufrés, et n'est pas perturbé par la présence d'azote ou d'halogène dans les substances à analyser.

Depuis les premières publications de TER MEULEN (41), le dosage du soufre organique par hydrogénation a fait l'objet de nombreux travaux, mais presque uniquement pour les corps purs. TER MEULEN réalisait l'hydrogénation de 1 g de produit sur amiante platinée à 750° C, précipitait H_2S en CdS ou ZnS et terminait par iodométrie. Récemment, THEILACKER (42) a mis au point un semi-microdosage (30 mg de produit) en employant comme catalyseur à 750° la laine de quartz platinée ; d'autres auteurs (43) utilisent pour un microdosage des anneaux de quartz platinés et une température de 1000° qui, seule, permet selon eux, l'hydrogénation totale de certains composés sulfoniques, et ils terminent par absorption de H_2S dans AgNO_3 en excès connu qui est dosé après filtration.

FIELD & OLDACH (43) dosent le soufre présent dans les gaz sous forme de mercaptans par hydrogénation sur alumine ; et dosage iodométrique de l' H_2S .

Enfin, KIRSTEN (44) effectue le dosage du soufre en commençant par une combustion et terminant par une hydrogénation des gaz de combustion.

Cette rapide revue bibliographique ne fait état que des références les plus récentes afin de situer l'état actuel de la question. Ces indications nous autorisaient à supposer que la méthode d'hydrogénation permettrait un dosage plus sensible, plus rapide et plus spécifique des composés sulfurés organiques que les procédés de combustion. Nous avons donc tenté de le mettre au point à l'échelle microanalytique.

1) - Partie expérimentale.

a) Réactifs.

KIO ₃ et Na ₂ S ₂ O ₃	N/50	
	(Cd(CH ₃ CO ₂) ₂) ₂	40 gr.
Solution de	(NH ₄ CH ₃ CO ₂) ₂	5 gr.
	(H ₂ O	q.s. I l.

HCl concentré dilué de son volume d'eau et rendu non oxydant vis-à-vis de KI par quelques gouttes de TiCl₃;

b) Appareillage.

Nous l'avons schématisé sur la figure 26, page II7.

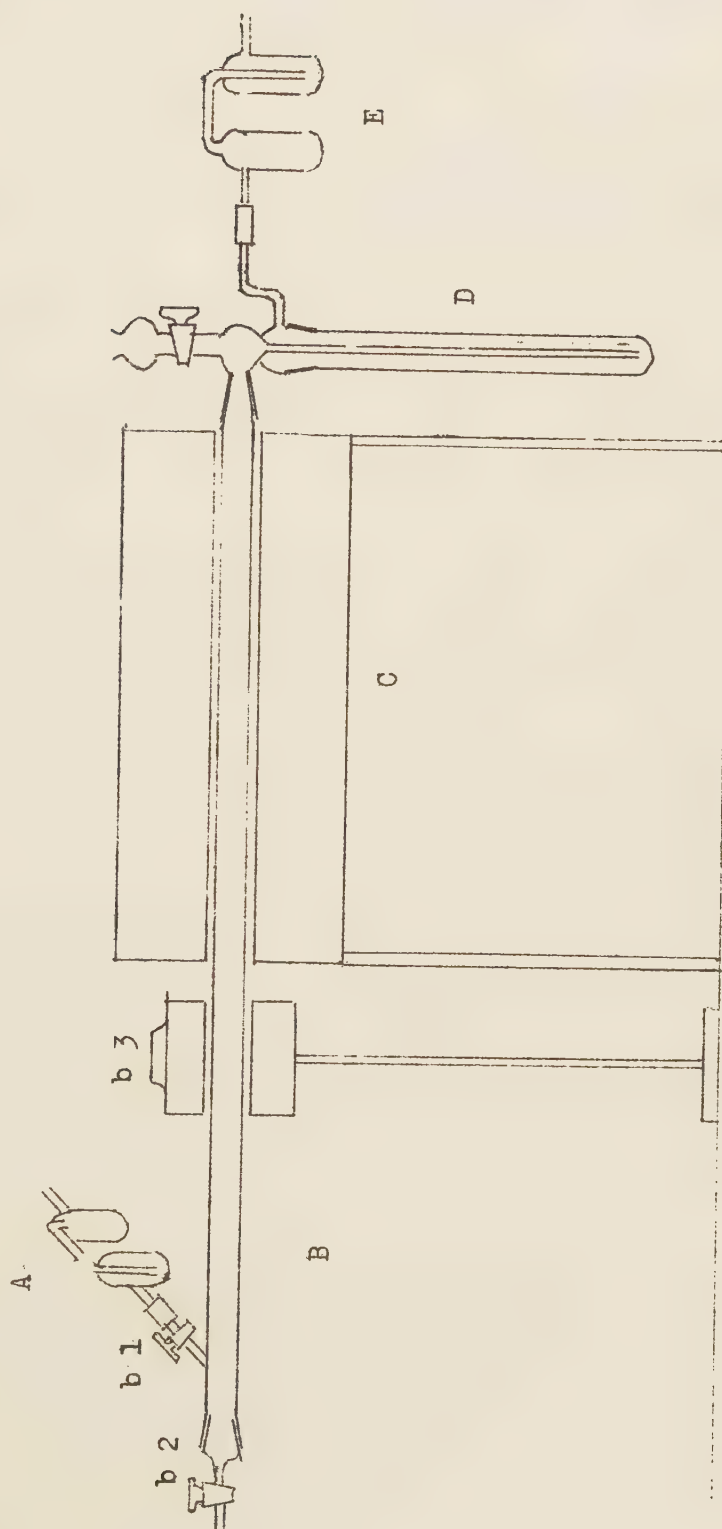
Une masselotte d'aluminium permettait un chauffage progressif de la nacelle dans le tube. Il était facile de l'enlever pour la calcination finale. A la sortie, les gaz barbotaient dans un tube que l'on pouvait adapter à l'appareil distillatoire utilisé pour le microdosage du soufre selon la méthode de IMMERMANN (45);

c) Opération.

Nous ferons simplement quelques remarques sur le mode opératoire.

Avant de commencer une série d'essais, le tube était évidemment mis sous atmosphère d'hydrogène. Quand le four électrique avait atteint la température voulue, la partie antérieure du tube de quartz était refroidie par un filet d'eau. Au moment d'introduire la nacelle, le courant d'hydrogène était un peu accéléré et on enlevait le rodage b₂. Le courant d'hydrogène empêchait l'air de rentrer. La nacelle une fois mise en place dans la partie refroidie du tube, le rodage était remis, mais avec le robinet ouvert. En une minute l'air ainsi introduit était évacué et on pouvait fermer le robinet et commencer l'opération.

Fig. 26 - Schéma de l'appareillage utilisé
pour le dosage du soufre par hydrogénation.



Les deux compte-bulles placés à l'entrée et à la sortie du tube servait à régler la vitesse de l'hydrogénation. On veillait à avoir, à la sortie, un débit gazeux ne dépassant pas le double de celui d'entrée de l'hydrogène.

- Essais effectués.

Nous donnerons simplement un résumé des essais que nous avons effectués en faisant varier le catalyseur, la température et la technique employée.

a) Analyse d'un produit pur.

Les produits utilisés étaient des mercaptans ou disulfures purs dont la teneur en soufre avait été déterminée par une autre méthode. (GROTE, microdosage ZIMMERMANN, méthode de CHANE).

I/ à 750° : Les catalyseurs amiante et ponce n'étaient pas assez actifs, aussi nous avons trouvé des résultats largement erronés par défaut. Ces résultats n'ont pas été améliorés par la présence de vapeurs d'eau, qui a été trouvée indispensable pour le dosage par hydrogénation des minerais de soufre (46).

L'alumine est un meilleur catalyseur. Les résultats approchent ceux de la théorie de moins de 5 % par défaut. Mais si l'on continue l'hydrogénation 4 heures après la fin du dosage, il y a encore désorption de H_2S . L'activité de l'amiante platinée était certaine. Toutefois, nous avons remarqué un léger dégagement de H_2S alors même qu'aucun dosage n'avait encore été fait. Peut-être s'agit-il de faibles quantités de sulfate qui est progressivement réduit. Cette désorption augmente quand augmente la température et dure encore après 15 heures d'hydrogénation. Nous avons cependant pris la précaution de purifier l'amiante par immersion pendant 10 jours dans l'eau de brome, et rinçage à l'eau distillée. Pour un macrodosage, ce phénomène serait de peu d'importance, mais nous estimons qu'un tel catalyseur est inutilisable pour un microdosage.

La laine de quartz platinée est un catalyseur très satisfaisant comme activité et ne présente aucun des inconvénients réservés avec les autres catalyseurs. Ainsi, l'analyse de l'octylmercaptan, qui était le produit le plus pur dont nous disposions, a donné, pour un pourcentage théorique de soufre de 21,9 % : 22,1; 21,8; 21,6 %. La pesée de 5 à 10 mg était faite à la microbalance sensible à 1/100 mg.

2/ à 950°: A cette température la ponce s'agglomère et devient inutilisable. L'activité catalytique du quartz seul, n'offre pas autant de stabilité que celle d'un catalyseur platiné. Aussi, c'est finalement avec le catalyseur laine de quartz platinée que nous avons fait notre étude d'hydrogénation des solutions contenant 0,1 % de soufre.

b) - Analyse des solutions diluées.

Les mêmes composés que précédemment étaient mis en solution dans un solvant hydrocarboné (benzène, cyclohexane ou essence légère). Expérimentalement, l'analyse se révèle plus délicate que celle des composés sulfurés purs.

D'abord, avec une prise d'essai de 1 cm³, il faut veiller à avoir un chauffage de la nacelle très progressif, sinon il y aurait perte de produit par retour des vapeurs vers l'arrivée de l'hydrogène. Nous avons vu comment nous avons résolu cette difficulté par l'usage d'une masselotte d'aluminium pour le chauffage et deux compte-bulles pour la vérification du débit. D'autre part, nous avons constaté que, au cours de l'hydrogénation d'un solvant exempt de soufre, c'est-à-dire sans qu'il y ait production de H₂S, la solution de Cd(CH₃CO₂)₂ devenait réductrice. Il y avait une consommation d'iode correspondant environ à 0,010 % de soufre, soit une erreur par excès de 10 %. Pour l'éviter, nous avons essayé avec de bons résultats, de redistiller l'H₂S. Pour cela nous avons utilisé l'appareil distillatoire décrit dans la méthode de microdosage du soufre de ZIMMERMANN (45) ; nous y adoptions le turboteur et ajoutions 25 cm³ d'HCl 5 N. La distillation durait quelques minutes sous courant d'hydrogène et le CdS formé était dosé volumétriquement comme l'indique la méthode. Dans ces conditions, nous avons bien obtenu un essai à blanc correspondant à une consommation d'iode nulle.

Toutefois, malgré ces précautions, nos résultats sont mesurés toujours trop faibles et très divergents (de 10 à 20 %). Nous avons pensé que le dépôt de carbone dont nous avons constaté la présence sur le catalyseur, détruisait son activité. Le dernier essai que nous avons fait a consisté à utiliser un four comportant deux parties : l'une de 20 cm. portée à 1000°, entourant la région du tube où se trouvait un empilement de quartz ; l'autre de 10 cm. portée à 750° et entourant la région contenant le catalyseur. De cette façon, la plus grande quantité du carbone se déposait dans la première partie du four et le catalyseur se trouvait presque intact en fin d'opération, comme nous l'avons vérifié.

Les résultats ont cependant continué à être divergents, et de plus, nous avons constaté une légère désorption de H₂S très lente, durant plusieurs heures encore après le dosage. Le dépôt

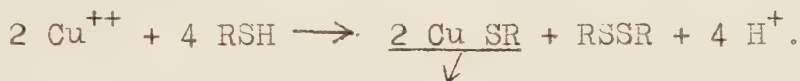
carbone semble donc se conduire comme un adsorbant du soufre des composés soufrés, et la désorption est très difficile par le courant d'hydrogène, ou par l'hydrogène et la vapeur d'eau, comme nous l'avons également essayé.

- Conclusions.

Le microdosage du soufre par hydrogénation donne de bons résultats si on opère directement sur le produit pur, en utilisant un catalyseur solide et actif comme la laine de quartz platinée. Mais, malgré toutes les précautions prises pour le dosage des mêmes quantités de soufre, mais contenues dans des solutions diluées 0,1 % environ, un dosage précis n'a pu être réalisé, car l'important dépôt de carbone joue le rôle d'adsorbant du soufre ou des composés soufrés.

B. - ETUDE CRITIQUE DE LA METHODE U.O.P. DE DOSAGE DES MERCAPTANS.

La méthode U.O.P. de dosage des mercaptans dans les essences (47) consiste à les oxyder par une solution ammoniacale aqueuse de CuSO_4 selon l'équation :



On agite une prise d'essai généralement de 100 cm³ d'essence, avec la solution de CuSO_4 contenant 1 g/l de cuivre et ajoute 1 cm³ par cm³. Il y a précipitation du mercaptide cuivreux et coloration de la solution aqueuse. L'excès de solution décolorée est évacué tous les 5 cm³ et la fin du dosage est indiquée par la persistance de la coloration bleue dans la couche aqueuse.

Cette méthode appliquée aux essences donne des résultats généralement de 10 à 20 % plus faibles que ceux obtenus par la méthode potentiométrique. Aussi, nous avons entrepris une étude systématique en opérant avec des mercaptans connus dans des solvants hydrocarbonés. Nous avons ainsi comparé les résultats obtenus par la méthode GROTE, la méthode potentiométrique, et la méthode U.O.P. Seul, l'hexyltertiaire mercaptan avait été purifié en passant par le mercaptide de soude, car le produit dont nous disposions titrait 81 % de mercaptan, le reste étant constitué de produits hydrocarbonés de même point d'ébullition.

L'ensemble des résultats est groupé dans le tableau VI.

		Méthode U.O.P.	
		potentiométrique	
		mg S 100 cm ³	erreur %
		Méthode U.O.P.	
		mg S 100 cm ³	erreur %
ETHYL - S H	Benzène Benzène	I88,5	-0,7
ISOPROPYL - S H	Benzène	I32	-3,0
n.BUTYL - S H	Cyclohexane	I47	-2,6
ISOBUTYL - S H	Cyclohexane	98	-4,4
TERT.-BUTYL-S H	Cyclohexane essence " "	I12 32 I6 8	-2,6 -2,6 -3,0 -3,0
TERT.-HEXYL - S H	Benzène Essence " "	84,5	-0,6
TERT.-DODECYL - S H	Benzène	56	+4,7
BENZYL - S H	Benzène "	I42	+5,2
THIOPHENOL	Benzène Essence "	I63,5	-2,7
ESSENCE de DISTILLATION TOTALE		26	

On voit que le dosage par la méthode U.O.P. est excellent pour mercaptans allant de l'éthyl au butyltertiaire. Pour isopropyl, tous les dosages indiquent une erreur par défaut qui doit correspondre à une teneur inférieure à 100 % du produit de départ utilisé. Les erreurs relatives sur le dosage du butyl tertiaire mercaptan par la méthode U.O.P. sont assez élevées aux faibles concentrations, mais l'erreur absolue de 1 mg. est la limite de précision de la méthode.

Par contre, il est tout à fait net que pour l'hexyl tertiaire mercaptan, le dosage est à peu près dénué de signification, et que pour le dodecyl tertiaire mercaptan, la méthode est inapplicable.

Enfin, le benzyl mercaptan se dose très bien, mais le thiophénol donne des résultats trop faibles. Notre étude des potentiels d'oxydation et de l'acidité des mercaptans explique convenablement les phénomènes observés.

En effet, les mercaptans normaux sont suffisamment réacteurs, même en solution diluée, pour pouvoir être oxydés par CuSO_4 . Par contre, les potentiels d'oxydation des mercaptans tertiaires sont peu différents de celui de CuSO_4 et il suffit alors d'une dilution du mercaptan pour que la réaction n'ait plus lieu. C'est le cas de l'hexylmercaptan. Ainsi, pour les mercaptans tertiaires, l'erreur due à la méthode, augmente progressivement du butyl au dodecyl.

Nous avons également vu que le thiophénol était le plus acide et le plus oxydable des mercaptans. Son dosage par la méthode U.O.P. présente alors deux causes d'erreurs possibles :

- 1) L'agitation en présence d'air suffit à elle seule pour oxyder un certain pourcentage du thiophénol;
- 2) Il peut y avoir également dissolution d'une partie du thiophénol dans le réactif alcalin.

Ainsi, cette étude critique nous permet de fixer les limites d'application de la méthode U.O.P. de dosage des mercaptans. Exacte pour les mercaptans légers, elle donne des résultats trop faibles avec les mercaptans aromatiques et complètement dénués de valeur pour les mercaptans tertiaires tels que l'hexylmercaptan ou les homologues supérieurs.

C. - ESSAI D'UN DOSAGE CALORIMETRIQUE DES
MERCAPTANS EN SOLUTIONS CONCENTREES.

1) - Principe.

Lorsqu'on neutralise une solution contenant deux acides de forces différentes, le plus fort réagit le premier en dégageant une certaine quantité de chaleur, puis, quand il est totalement neutralisé, c'est le second qui réagit en dégageant une quantité de chaleur moindre. Quand les deux acides sont neutralisés, seule la dilution peut produire un certain effet thermique, mais beaucoup plus faible que les deux premiers. Si on trace la courbe de l'élévation de température $\Delta \theta$ en fonction du nombre de cm³ de soude ajoutée n , on trouve qu'elle se compose de trois segments de droites dont les deux intersections correspondent aux quantités d'acide à neutraliser (48).

Ce procédé rapide et facile à mettre en oeuvre est toutefois en défaut quand les pK des deux acides sont trop rapprochés. Nous avons essayé ce dosage pour divers mélanges de mercaptans afin de déterminer quel était son domaine d'application.

2) - Appareillage et mode opératoire.

L'appareillage se compose d'un vase Dewar de 250 cm³, équipé avec un agitateur mécanique, un thermomètre calorimétrique au 1/100ème de degré, et une burette, si possible thermostatisée, pour éviter les changements de température au cours du dosage. On verse dans le Dewar une quantité de solution à analyser telle que sa neutralisation demande 10 à 20 cm³ de soude, et on dilue à 150 cm³ environ. Nous avons employé une soude 0,5 N, alcoolique, pour limiter les effets de dilution quand on l'ajoutait à la solution alcoolique de mercaptans.

On opère alors comme suit : on a d'abord intérêt à ce que toutes les solutions employées soient à la même température. Pour cela on les maintient côte à côte dans un endroit où la température varie peu (une hotte fermée par exemple). On introduit la solution de mercaptan dans le Dewar et celle de la soude dans la burette. On laisse s'équilibrer la température, puis on fait des additions de soude de 0,5 ou de 1 cm³ toutes les minutes, en lisant à chaque fois la température θ . On n'a plus alors, qu'à tracer la courbe $\theta = f(n)$.

3) - Résultats :

Ils sont groupés sur les figures 27, page 125, et 28, page 126 et dans le tableau XXXVII où sont comparés les résultats obtenus par dosage des mercaptans séparément au moyen de AgNO_3 , et en mélange par la méthode calorimétrique.

T A B L E A U XXXVII.

Mercaptans dosés.	Nombre de cm ³ utilisés	R S H par AgNO ₃	R S H par calo- rimétrie
Benzyl	25	0,228	0,213
Benzyl	25	0,228	
+ butyl normal	25	0,191	
Teneur moyenne :		0,209	0,205
Benzyl	25	0,228	
+ butyl tertiaire	25	0,167	
Teneur moyenne		0,197	0,171
Benzyl	25	0,228	0,206
+ Hexyl tertiaire	25		
Thiophénol	25	0,350	0,243
+ Butyl tertiaire	25	0,167	0,172
Thiophénol	25	0,175	0,190
+ Benzyl	25	0,228	0,206
Thiophénol	10	0,350	0,370

Nous pouvons en conclure :

2 - Les mercaptans se trouvent approximativement divisés en 3 groupes :

1er groupe : le Thiophénol,

2ème groupe: le Benzylmercaptan et les mercaptans légers, jusqu'au butyl tertiaire inclusivement,

3ème groupe: les mercaptans plus lourds.

Fig 27 - Courbes de dosages calorimétriques

- 1 - Thiophénol + Hexylmercaptan tertiaire
- 2 - Thiophénol + Butylmercaptan normal
- 3 - Thiophénol + Butylmercaptan tertiaire
- 4 - Thiophénol + Benzylmercaptan

$n_{D, 20}^{20}$ NaOH

0,5 N

15

10

5

4

3

Echelle

0,30

0,20

0,10

0

$\Delta \theta$

1

2

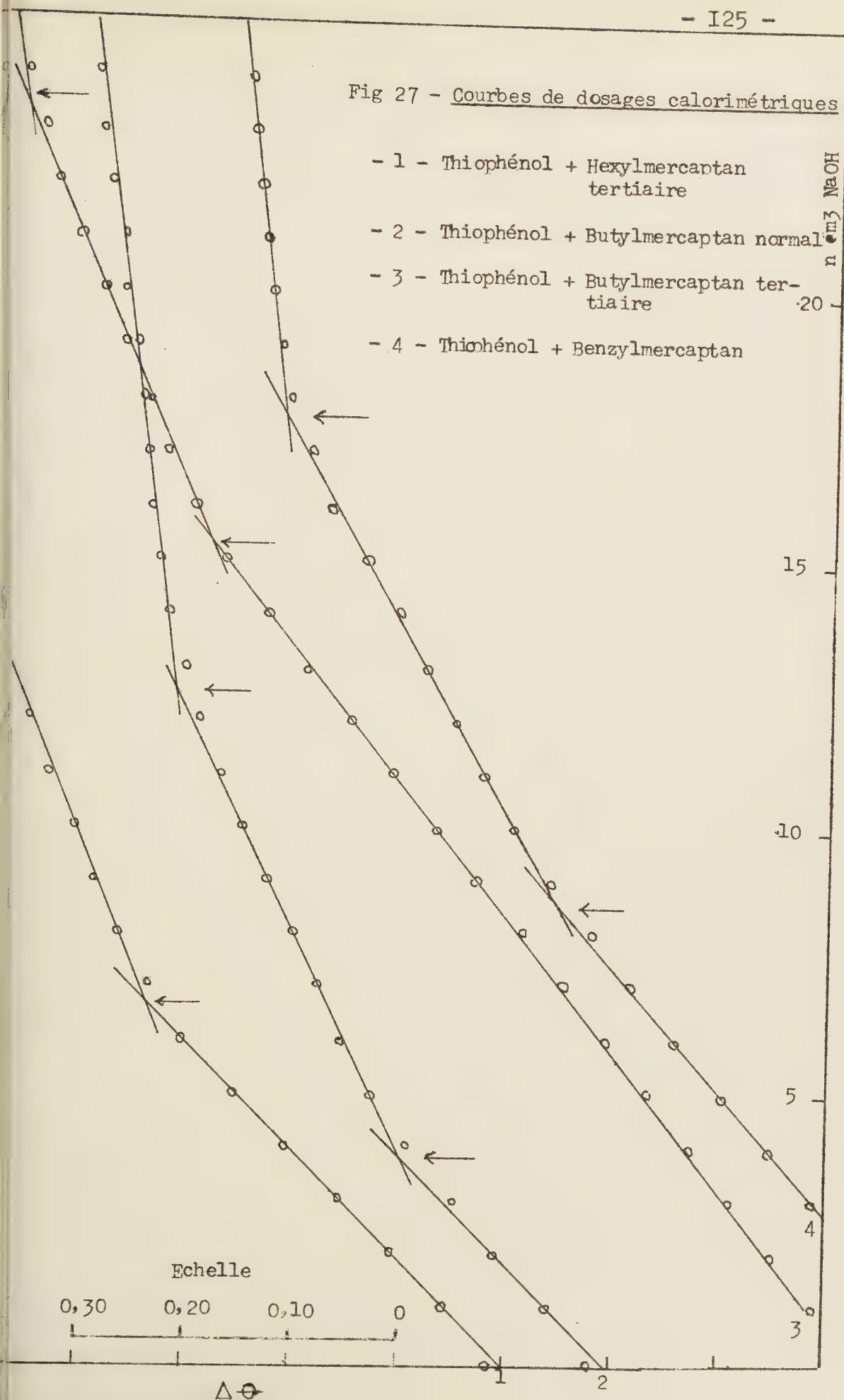
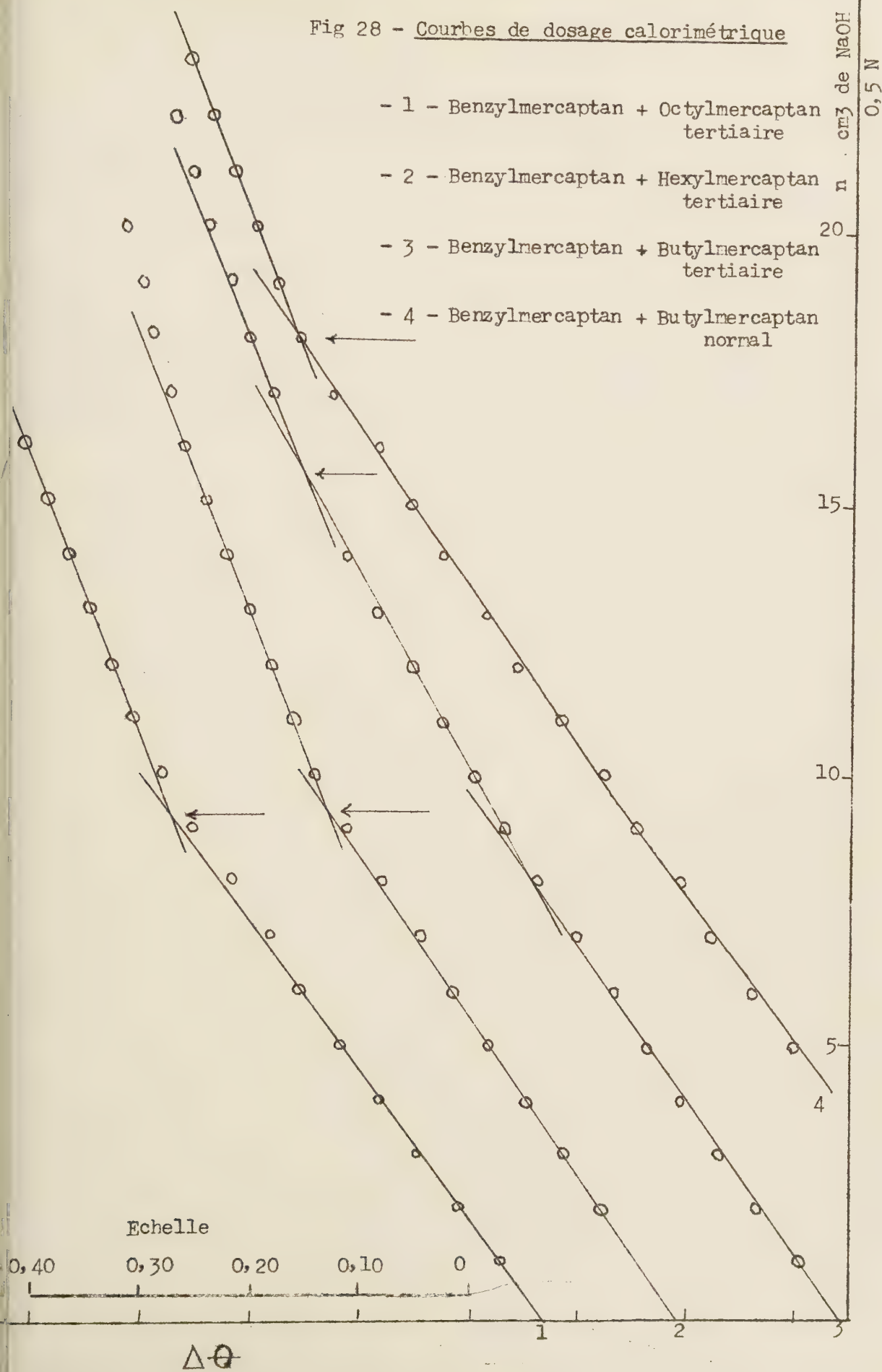


Fig 28 - Courbes de dosage calorimétrique



Il est bien évident que la séparation des deux groupes est assez arbitraire et que dans un mélange comprenant tous les mercaptans on obtiendra, par thermométrie, une courbe et non des segments de droite. Mais si l'on a en présence quelques mercaptans seulement, il est possible d'avoir une idée de la composition du mélange par un dosage calorimétrique.

2° - Les essais où les solutions sont les plus diluées, sont aussi ceux où l'erreur est la plus forte. En opérant à des concentrations plus fortes (avec une soude N ou 2 N, et les quantités de mercaptans nécessaires pour en utiliser 10 cm³), on obtiendrait un dosage plus précis à 1 ou 2 % près. Ceci serait alors intéressant pour déterminer la composition d'un mercaptan pur isolé à partir d'un mélange.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

-----ooOoo-----

L'étude des propriétés physico-chimiques des mercaptans n'avait pas encore été faite d'une façon systématique et nous avons trouvé qu'un nombre très restreint de références se rapportant à ce sujet.

Une telle étude ne pouvant se faire en milieu purement aqueux en raison de l'insolubilité des mercaptans et des disulfures dans l'eau, nous avons dû choisir comme solvant pour l'ensemble de notre travail, un mélange hydro-alcoolique à 80° G.L.

En étendant à ce milieu les mêmes conventions que celles adoptées pour le milieu aqueux, et en utilisant l'électrode à hydrogène, nous avons d'abord déterminé, par la méthode d'extrapolation de HITCHCOCK, le potentiel d'une électrode de référence au chlorure d'argent, et d'une autre au calomel, toutes deux à jonction liquide. Ceci nous a permis de trouver les activités protoniques des solutions diluées d'acide chlorhydrique dans le milieu étudié. Les valeurs que nous avons ainsi déterminées sont intermédiaires entre celles obtenues en milieu aqueux et celles qui sont données par NONHEBEL & HARTLEY pour le milieu d'éthanol anhydre.

Nous avons également déterminé les activités protoniques d'une série de solutions tampons, et nous avons exprimé les résultats selon une échelle de pH qui n'est valable que dans le milieu considéré dont le pK est d'environ 15,1.

Sont également valables uniquement dans le milieu considéré, les constantes d'acidité des mercaptans que nous avons déterminées au chapitre II. Pour éviter les empoisonnements d'électrodes particulièrement fréquents avec les produits sulfurés, nous avons opéré par colorimétrie. Nous voyons alors que pour les mercaptans de structure simple, l'acidité décroît des aromatiques comme le thiophénol, aux mercaptans normaux, et pour finir, aux mercaptans tertiaires dans l'ordre de condensation en carbone croissant. Le mercaptobenzothiazole dont la structure est plus compliquée, est cependant plus acide que le thiophénol (tableau IX, page 43).

Nous avons essayé de relier les valeurs trouvées à celles du milieu aqueux considéré comme état standard. Pour avoir des chiffres comparables à ceux que l'on indique pour ce milieu, il faut en moyenne retrancher 2 unités à ceux que nous avons trouvés.

Dans une autre partie de notre travail, nous avons cherché les mobilités des différents ions mercaptides en opérant toujours avec le même solvant hydro-alcoolique. Nous avons également étudié, à titre de comparaison, les ions acétate, sodium et hydrogène. Les mobilités obtenues par des mesures de conductibilités des mercaptides de sodium et par détermination du nombre de transport de l'ion sodium, sont données au tableau XIX (page 68). On remarque qu'elles sont classées dans le même ordre que les constantes d'acidité des mercaptans (aromatiques, aliphatiques normaux, aliphatiques tertiaires).

De plus, cette étude permet de constater que les vitesses des anions RS^- sont comparables à celles des ions minéraux lourds tels que ClO_3^- et qu'elles sont supérieures à celles des ions acides organiques RCO_2^- . Nos mesures de conductibilité ont également permis de recouper d'une façon satisfaisante (tableau XVI, page 60) les valeurs des constantes d'acidité des butylmercaptans normal et tertiaire trouvées par colorimétrie.

Au chapitre V, nous avons étudié l'oxydabilité des mercaptans, par des mesures électrométriques, soit d'un mélange mercaptan-disulfure, soit en oxydant les mercaptans par l'iode, en présence ou en absence de KI, ou par les quinones. Avant de donner nos conclusions, nous présentons dans le tableau XXXVIII, les caractéristiques d'un système réversible, par exemple quinone-hydroquinone, et du système mercaptan-disulfure.

Nos conclusions sont alors les suivantes :

- On ne peut considérer le système mercaptan-disulfure comme réversible pour les raisons suivantes :

- a) si la transformation $RSH \longrightarrow RSSR$ est relativement facile, l'évolution contraire ne se fait que très difficilement;
- b) il a été impossible d'obtenir un potentiel d'équilibre mercaptan-disulfure;
- c) en oxydant les mercaptans par l'iode en présence d'iodure de potassium, on a obtenu des potentiels stables, mais ils dépendent de la seule concentration en RSH. Nous concluons donc que le système mercaptan-disulfure présente les caractères de la semi-réversibilité, et non de la réversibilité. Nous sommes ainsi en accord avec REMICK (28) et en opposition avec RYKLAN & SCHMIDT (29).

T A B L E A U XXXVIII.

Système réversible HO  OH $\rightleftharpoons$  O (ex. : + 2 H⁺ + 2 e⁻)	Système mercaptan - disulfure 2 RSH $\rightleftharpoons$ RSSR + 2 H⁺ + 2 e⁻
1 - Une électrode de platine plongeant dans un mélange des 2 formes Red et Ox prend rapidement un potentiel stable et reproductible.	1 - Une électrode de platine plongeant dans un mélange mercaptan-disulfure ne donne aucun potentiel significatif.
2 - Dans un mélange des 2 formes Red et Ox, l'addition d'une petite quantité d'agent oxydant ou réducteur réversible provoque un déplacement de l'équilibre si son potentiel diffère de celui du mélange Red-Ox étudié. Le nouveau potentiel est stable et ne dépend que des nouvelles concentrations des composés Red et Ox et pas de la nature de l'agent oxydant ou réducteur employé.	2 - Certains agents oxydants doux privilégiés, tels que l'iode, oxydent rapidement les mercaptans. Par contre, il faut des agents réducteurs très forts (Zn + HCl) pour réduire le disulfure. Les potentiels obtenus au cours de l'oxydation des mercaptans ne sont stables que dans la mesure où la présence de l'agent oxydant les stabilise, c'est-à-dire où l'on mesure le potentiel du système $I^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + e^-$ par exemple et non celui du système mercaptan-disulfure.
3 - Les potentiels trouvés varient selon l'équation thermodynamique de l'oxydo-réduction, en fonction des concentrations des 2 formes Red et Ox et du pH.	3 - Dans le seul cas où nous avons trouvé des potentiels stables, leur variation dépendait de la seule concentration en mercaptan. La variation en fonction du pH semble être un peu inférieure à 0,059 pH, mais ceci n'a pu être déterminé avec certitude.

Les deux méthodes d'oxydation des mercaptans nous en ont fourni une même classification, soit par ordre de pouvoir réducteur croissant :

- le mercaptobenzothiazole et les mercaptans tertiaires,
- les mercaptans primaires,
- les mercaptans aromatiques.

Chacun de ces groupes diffère d'environ 0,1 v. Le premier groupe, et notamment le mercaptobenzothiazole qui est le moins réducteur, est d'un potentiel très voisin de celui de l'iode ($E^0 = 0,535$ v. en milieu aqueux).

- Il faut cependant remarquer que la connaissance des potentiels d'oxydation ne suffit pas pour déterminer si l'oxydation d'un mercaptan est possible par un agent oxydant donné. La nature de cet oxydant a une très grande importance quant à la cinétique de ce phénomène.

Si nous rapprochons les résultats obtenus par l'étude des constantes d'acidité de ceux obtenus par l'étude des potentiels d'oxydation, nous voyons que pour les mercaptans simples RS^H , c'est-à-dire où R correspond à un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique, la classification en aliphatiques tertiaires, aliphatiques normaux et aromatiques, est la même. Les mercaptans les plus oxydables sont donc aussi les plus acides, ce qui n'était nullement évident comme le prouve le cas du mercaptobenzothiazole très acide, mais très difficile à oxyder.

En milieu alcalin par contre, où l'on doit faire intervenir l'oxydation des ions mercaptides RS^- , le classement se trouve modifié comme nous l'avons montré en combinant les potentiels d'oxydation et les constantes d'acidité ; un essai de vérification de cette oxydabilité en solution aqueuse de soude confirme les prévisions.

L'ensemble des données nouvelles exposées dans ce travail n'apporte certes une réponse à toutes les questions que peut poser au physicochimiste les équilibres où interviennent les mercaptans et nous sommes persuadé que la cinétique de leur oxydation en particulier qui n'a jusqu'à présent, pas été abordée, serait d'un intérêt crucial. Nous espérons que nos résultats, bien que limités à quelques types de mercaptans, pourront rendre quelques services aux biochimistes d'une part, et aux chimistes de l'Industrie du Pétrole d'autre part, pour qui ces impuretés nauséabondes posent un très sérieux problème d'épuration. Dès à présent, nous pouvons déjà constater qu'aussi bien en ce qui concerne les techniques analytiques en usage dans les Raffineries qu'au point de vue de certaines opérations de désulfuration des essences, notre classement des mercaptans d'après leur oxydabilité et leur acidité est en bon accord avec les observations dont nous avons la connaissance.

BIBLIOGRAPHIE.

- a) DANNER, P.S. & HILDEBRAND, J.H. J. Am. Chem. Soc. 44, 2824 (1922).
- b) DANNER, P.S. J. Am. Chem. Soc. 44, 2832 (1922).
- c) HARNED, H.S. & FLEYSHER, H. J. Am. Chem. Soc. 47, 82 (1925).
- d) NONHEBEL, G. & HARTLEY, H. Phil. Mag. 50, 729 (1925).
- e) KIRRMAN, A. & YVERNAULT, T. Bull. Soc. Chim. Fr. 16, 538 (1949).
- f) MASI, J.F. & KNIGHT, S.B., J. Am. Chem. Soc. 67, 1558 (1945).
- g) HITCHCOCK, D.I. J. Am. Chem. Soc. 50, 2076 (1928).
- a) HALL, N.F. & CONANT, J.B., J. Am. Chem. Soc. 49, 3047 (1927).
- b) CONANT, J.B. & HALL, N.F., J. Am. Chem. Soc. 49, 3062 (1927).
- c) HALL, N.F. & WERNER, T.H., J. Am. Chem. Soc. 50, 2367 (1928).
- d) BANDEL, G. & BLUMRICH, K., Z. Angew. Chem. 54, 374 (1941).
- e) HALL, N.F. J. Am. Chem. Soc. 52, 5115 (1930).
- f) CONANT, J.B. & WERNER, T.H. J. Am. Chem. Soc. 52, 4436 (1930).
- a) BRAUDE, E.A. J. Chem. Soc. p. 1971 (1948).
- b) BRAUDE, E.A. & STERN, E.S. J. Chem. Soc. p. 1976 (1948).
- c) BEZMAN, I.I. & VERHOEZ, F.H., J. Am. Chem. Soc. 67, 1330 (1945).
- d) HAMMETT, L.P. & DEYRUP, A.S., J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932).
- e) WOLF, J.P. Anal. Chimica Acta 102, Mars (1947).
- f) VESCO, D. Travail non publié.
- g) BRÖNSTED, J.N., Chem. Rev. 5, 291 (1928).
- h) GLASSTONE, S., Electrochimie des solutions. F. Alcan 1936.
- a) SCHWARZENBACH, G. Helv. Chim. Acta 15, 1468 (1932).
- b) SCHWARZENBACH, G. & EGLI, H. Helv. Chim. Acta 17, 1176 (1934).
- c) SCHWARZENBACH, G. & EPPRECHT, E. Helv. Chim. Acta 19, 169 (1936).
- d) YABROFF, D.L. Ind. and Eng. Chem. 32, 257 (1940).
- e) FLETCHER, W.H., J. Am. Chem. Soc. 68, 2726 (1946).
- f) REINERS, E. Z. anorg. Allg. Chem. 228, 33 (1936).
- g) GLASSTONE, S. Textbook of Phys. Chem. Van Nostrand Co N.Y., p. 895.
- h) MORGAN, J.L.R. & LAMBERT, O.M. J. Am. Chem. Soc. 45, 1692 (1923).
- a) SHEMILT, L.W., DAVIES, J.A. & GORDON, A.R., J. Chem. Phys. 16, 340 (1948).
- b) SHIFF, H.I. & GORDON, A.R., J. Chem. Phys. 16, 336 (1948).
- c) BINGHAM & JACKSON, Bull. Bur. Std. 14, 75 (1918).
- d) BINGHAM & JACKSON, Bull. Bur. Std. 14, 59 (1918).
- e) a) DIXON, M. & QUASTEL, J.H., J. Chem. Soc. 123, 2943 (1923).
- b) DIXON, M. Proc. Roy. Soc. London, Series B, 101, 57 (1927).
- c) HARRISON, D.C. & QUASTEL, J.H. Biochem. J. 22, 683 (1928).
- d) MICHAELIS, L. & FLEXNER, L.B. J. Biol. Chem. 79, 689 (1928).
- e) BARRON, E.S.G., FLEXNER, L.B. & MICHAELIS, L., J. Biol. Chem. 81, 743 (1929).
- f) WILLIAMS, J.W. & DRISSEN, E.H. J. Biol. Chem. 87, 441 (1930).
- g) FISCHER, E.K., J. Biol. Chem. 89, 753 (1930).
- h) GHOSH, J.C., RAYCHAUDHURI, S.N. & GANGULI, S.C. J. Indian Chem. Soc. 9, 43 (1932).

- i) GHOSH, J.C. & GANGULI, S.C. Biochem. J. 28, 381 (1934).
- j) GHOSH, J.C. & GANGULI, S.C. Biochem. Z. 279, 296 (1935).
- k) GREEN, D.E., Biochem. J. 27, 678 (1933).
- l) LARSSON, E., Svensk Kem. Tidskr. 45, 65 (1933).
- 6) a) KENDALL, E.C. & NORD, F.F., J. Biol. Chem. 69, 295 (1926).
- b) DIXON, M. & TUNNICLIFFE, H.E. Biochem. J. 21, 844 (1927).
- c) KENDALL, E.C. & LOEWEN, D.F. Biochem. J. 22, 649 (1928).
- d) FRUTON, J.S. & CLARKE, H.T. J. Biol. Chem. 106, 667 (1934).
- e) HELLERMAN, L. Physiol. Rev. 17, 454 (1937).
- 7) a) KOLTHOFF, I.M. & BARNUM, C. J. Am. Chem. Soc. 62, 3061 (1940).
- b) KOLTHOFF, I.M. & BARNUM, C. J. Am. Chem. Soc. 63, 520 (1941).
- 8) BOISOOK, H., ELLIS, E.L. & HUFFMAN, H.M. J. Biol. Chem. 117, 281 (1937).
- 9) REMICK, A.G. Electronic interpretations of Organic Chemistry 2^o ed. (1949) Wiley ed. N.Y. p. 558.
- 0) RYKLAN, L.R. & SCHMIDT, C.L.A. Univ. Calif. Pub. Physiol. 8, 257 (1944).
- 1) a) PREISLER, P.W. & BERGER, L. J. Am. Chem. Soc. 69, 322 (1947).
- b) PREISLER, P.W. & BATEMAN, M.M. J. Am. Chem. Soc. 69, 2632 (1947).
- c) PREISLER, P.W. J. Am. Chem. Soc. 71, 2849 (1949).
- 2) FREEDMAN, L.D. & CORWIN, A.H. J. Biol. Chem. 181, 601 (1949).
- 3) a) BORSOOK, H. & SCHOTT, H.F. J. Biol. Chem. 92, 535 (1931).
- b) THUNBERG, T. Skand. arch. Physiol. 46, 339 (1925).
- c) LEHMAN, J. Skand. arch. Physiol. 58, 173 (1929).
- d) WURMSER, R. & DE BOE, Z. Compt. rend. 194, 2139 (1932).
- e) BAUMBERGER, J.P., JURGENSEN, J.J. & BARDWELL, K. J. Gen. Physiol. 16, 961 (1933).
- f) BARRON, E.S.G. & HASTINGS, A.B. J. Biol. Chem. 107, 567 (1934).
- g) GANGULI, S.C. J. Ind. Chem. Soc. 14, 656 (1937).
- 4) a) CONANT, J.B. & LUTZ, R.E. J. Am. Chem. Soc. 45, 1047 (1923).
- b) CONANT, J.B. & PRATT, M.F. J. Am. Chem. Soc. 48, 3178 (1926).
- 5) FIESER, L.F. J. Am. Chem. Soc. 52, 5204 (1930).
- 6) FIESER, L.F. & FIESER, M., J. Am. Chem. Soc. 57, 491 (1935).
- 7) a) BONGARTZ, J. Ber. 21, 483 (1888).
- b) TARBOURIECH, M. Bull. Soc. Chim. [3] 25, 313 (1901).
- 8) a) TROEGER, J. & EGGERT, A., J. Prakt. Chem. [2] 53, 482 (1896).
- b) POSNER, T. Ann. 336, 85 (1904).
- 9) SNELL, J.M. & WEISSBERGER, A. J. Am. Chem. Soc. 61, 450 (1939).
- 0) GROTE, W. & KREKELER, H. Z. Angew. Chem. 46, 106 (1933).
- 1) TER MEULEN, H. Rec. Trav. Chim. P.B. (1922) 41.
- 2) THEILACKER, W. & SCHMID, W. Angw. Chem. 53, 265 (1940).
- 3) FIELD, E. & OLDACH, C. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 668 (1946).
- 4) KIRSTEN, W. Mikrochemie, Mikrochim. Acta 35, 174 (1950).
- 5) ZIMMERMANN, W. Mikrochemie 31, 15 (1943).
- 6) PÂRIS, R. & DUTEL, H., Bull. Soc. Chim. t. 13, p. 21 (1946).
- 7) U.O.P. Laboratory Test Methods Chicago (1948) H. 197-43.
- 8) a) PÂRIS, R. & TARDY, P. Compt. rend. 223, 1001 (1946).
- b) PÂRIS, R. & ROBERT, J. Compt. rend. 223, 1135 (1946).

TABLE des MATIERES.

	<u>Page :</u>
INTRODUCTION	I
<u>CHAPITRE I.</u>	
ACTIVITE PROTONIQUE EN MILIEU HYDROALCOOLIQUE A 80° G.L....	4
- PARTIE THEORIQUE	4
1) Travaux antérieurs	4
2) L'électrode à hydrogène	5
3) L'électrode de référence	6
4) La méthode d'extrapolation de HITCHCOCK.....	7
5) Le pH en milieu non aqueux	8
6) La fonction acidité	11
7) Les conventions adoptées	12
- PARTIE EXPERIMENTALE	12
1) Appareillage	12
a) Electrode à hydrogène	12
b) Electrode au calomel	14
c) Electrode au chlorure d'argent	14
d) Cellule	14
e) Thermostat	14
f) Potentiomètre	14
2) Réactifs	14
3) Mode opératoire	17
- RESULTATS	17
1) Détermination du potentiel de la demi-cellule :	
Ag, AgCl/NH ₄ Cl saturé dans C ₂ H ₅ OH à 80°	17
a) Calcul des coefficients de la formule de HITCHCOCK	17
b) Calcul des valeurs de E'	18
c) Correction due à la pression	19
2) Détermination du potentiel de la demi-cellule :	
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /KCl 0,1 N dans C ₂ H ₅ OH à 80° G.L.....	19
3) Remarques sur les activités protoniques en milieu C ₂ H ₅ OH à 80° G.L.	20
4) Détermination d'une série de solutions tampons	24

CHAPITRE II.

ES CONSTANTES D'ACIDITE DES MERCAPTANS	27
- PARTIE THEORIQUE	27
1) La constante d'acidité	27
2) La détermination de la constante d'acidité d'un acide faible	28
3) La fonction acidité	29
4) Travaux antérieurs	30
- PARTIE EXPERIMENTALE	31
1) Appareillage	31
a) Potentiométrie	31
b) Colorimétrie	31
2) Réactifs	31
a) Mercaptans	31
b) Indicateurs colorés	31
c) Solutions tampons et de soude	33
3) Mode opératoire	33
a) Spectres d'absorption des indicateurs colorés	33
b) Etalonnage des indicateurs colorés dichromes	35
c) Etalonnage des indicateurs colorés monochromes	36
d) Dosage et manipulation des mercaptans	38
- RESULTATS	39
1) Détermination du pK des mercaptans	39
2) Evaluation des fonctions acidité	43
3) Comparaisons avec les résultats antérieurs	44

CHAPITRE III.

S CONDUCTIBILITES DES SOLUTIONS DE MERCAPTIDES DE SODIUM	46
- PARTIE THEORIQUE	46
1) Rappel des généralités	46
2) Relation entre la conductibilité, le degré d'hydrolyse et la constante d'acidité	47
- PARTIE EXPERIMENTALE	50
1) Appareillage	50
a) Cellule	50
b) Montage électrique	50

	<u>Page :</u>
2) Réactifs	51
a) Eau	51
b) Alcool à 80° G.L.	51
3) Mode opératoire	51
a) Opération d'une mesure	51
b) Nettoyage de la cellule	52
c) Etalonnage	52
3. - RESULTATS	53
1) Milieu aqueux	53
2) Milieu hydro-alcoolique	55
4. - INTERPRETATION DES RESULTATS	57
1) Milieu aqueux	57
2) Milieu hydro-alcoolique	58
3) Calcul du degré d'hydrolyse des mercaptides hydrolysables	58
4) Calcul des constantes d'acidité	59
<u>CHAPITRE IV.</u>	
LES MOBILITES DES MERCAPTIDES	61
.. - PARTIE THEORIQUE	61
1) Rappel des généralités. Méthode de HITTORF	61
2) Conditions particulières à nos expériences	62
a) Soude aqueuse	62
b) Soude alcoolique	62
c) Acétate de sodium	62
.. - PARTIE EXPERIMENTALE	63
1) Appareillage	63
a) Cellule	63
b) Source de courant	65
c) Coulomètre	65
2) Réactifs	65
3) Mode opératoire	65
a) Dosage de la soude	65
b) Dosage de HCH_3CO_2	65
c) Dosage de NaCH_3CO_2	66
4) Calculs et notations	66

1. - RESULTATS	67
1) Evaluation de la diffusion	67
2) Résultats des mesures de nombres de transport et mobilités	67
3) Remarques	68

CHAPITRE V.

LES POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION DES MERCAPTANS	71
---	----

1. - GENERALITES	71
1) Formules théoriques	71
2) Travaux antérieurs	73
3) Appareillage et réactifs	74
a) Thermostat	74
b) Electrodes indicatrices	74
c) Solution de biphtalate	74
d) Azote	75
4) Essais effectués	75
2. - METHODES DES MELANGES	75
1) Principe	75
2) Cellule de mesure	75
3) Mode opératoire	76
4) Résultats	76
5) Conclusion	78
3. - METHODE D'OXYDATION PAR L'IODE.....	79
1) Principe	79
2) Cellule de mesure	79
3) Mode opératoire	80
4) Calculs	80
5) Résultats	81
a) Oxydation par l'iode en présence initiale de KI	81
1 - Expériences effectuées à pH = 1,90 et 25°C.	81
2 - Expériences effectuées à pH = 7,40 et 25°C.	89
b) Oxydation par l'iode sans présence initiale de KI	89
1 - Expériences effectuées à pH = 1,90 et 25°C.	89
2 - Expériences effectuées à pH = 1,90 et 35°C.	92
3 - Expériences effectuées à pH = 7,40 et 25°C.	92
6) Conclusions des essais d'oxydation par l'iode	92
a) Observations	92
b) Discussion	95

0. - ESSAIS D'OXYDATION PAR D'AUTRES OXYDANTS MINERAUX A 25° C	96
1) Permanganate	97
2) Acide Sélénieux	97
3) FeCl_3 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, VOSO_4	97
4) Ion cuivrique	98
1. - METHODES D'EXTRAPOLATION UTILISANT LES QUINONES	98
1) Potentiel apparent d'oxydation	98
2) Potentiel critique	99
3) Appareillage	99
4) Réactifs	100
5) Technique adoptée	102
6) Calculs	102
7) Résultats	103
8) Conclusion	103
2. - METHODE D'OXYDATION PAR LES QUINONES	107
1) Mode opératoire	107
2) Résultats	107
3. - CONCLUSIONS	107
4. - REMARQUES SUR L'OXYDABILITE DES MERCAPTANS EN MILIEU ALCALIN	110

CHAPITRE VI.

RECHERCHES SUR L'ANALYSE DES COMPOSES SULFURES ORGANIQUES..	114
1. - ESSAI DE MISE AU POINT D'UN MICRODOSAGE DU SOUFRE PAR HYDROGENATION DE SOLUTIONS HYDROCARBONEES EN CONTENANT ENVIRON 0,1 %	114
1) But de la recherche. Travaux antérieurs	114
2) Partie expérimentale	116
a) Réactifs	116
b) Appareillage	116
c) Opération	116
3) Essais effectués	118
a) Analyse d'un produit pur	118
b) Analyse des solutions diluées	119
4) Conclusions	120

DEUXIEME THESE.

-----oOo-----

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

-----oOo-----

LES APPLICATIONS ANALYTIQUES
DES PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES
DES HYDROCARBURES.

---oOo---

Lu et accepté.

Les Membres du Jury :

M.M. M. PRETTRE
R. PÂRIS
J. COLONGE
C. MENTZER.

Vu et approuvé.

Le Doyen de la Faculté
des Sciences
de LYON,
R. DOUIN.

Vu et accordé le permis d'imprimer.

LYON, le 7 Octobre 1953.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX.

